



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

(11) PI 0720932-0 B1



(22) Data do Depósito: 21/12/2007

(45) Data de Concessão: 22/01/2019

(54) Título: APARELHO, VEÍCULO, E, MÉTODO DE DESSULFATAÇÃO DE UM CATALISADOR ADSORVENTE DE NO_x EM UM SISTEMA DE ESCAPAMENTO DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA DE QUEIMA LIMPA

(51) Int.Cl.: F01N 3/08; F01N 3/20; B01D 53/94.

(30) Prioridade Unionista: 21/12/2006 US 60/876,284; 22/12/2006 US 60/876,970.

(73) Titular(es): JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY.

(72) Inventor(es): HAIYING CHEN; HOWARD SHERMAN HESS, III; ANDREW PETER WALKER.

(86) Pedido PCT: PCT GB2007050781 de 21/12/2007

(87) Publicação PCT: WO 2008/075111 de 26/06/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 19/06/2009

(57) Resumo: APARELHO, VEÍCULO, E, MÉTODO DE DESSULFATAÇÃO DE UM CATALISADOR ADSORVENTE DE NO_x EM UM SISTEMA DE ESCAPAMENTO DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA DE QUEIMA LIMPA A invenção apresenta um aparelho constituído de: (i) um motor de combustão interna de queima limpa; (ii) um sistema de escapamento para o tratamento de um gás de escapamento que escoar do motor, cujo sistema é composto de: (a) um primeiro monolítico de substrato composto de um catalisador adsorvente de NO_x (NAC), e (b) um filtro de fuligem catalisado (CSF) composto de um substrato de filtro; e (iii) meios para enriquecer o gás de escapamento para produzir uma composição de gás de escapamento enriquecida intermitentemente durante a operação de escoamento limpo para a remoção de sulfato adsorvido sobre o NAC, onde o sistema de escapamento é constituído de: (c) um composto localizado a jusante pelo menos de parte do NAC, cujo composto é efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio no gás de escapamento enriquecido derivado da remoção do sulfato adsorvido sobre o NAC.

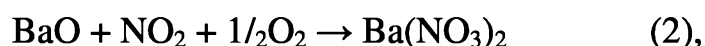
“APARELHO, VEÍCULO, E, MÉTODO DE DESSULFATAÇÃO DE UM CATALISADOR ADSORVENTE DE NO_x EM UM SISTEMA DE ESCAPAMENTO DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA DE QUEIMA LIMPA”

[001] A invenção atual refere-se a um aparelho compreendendo um motor de combustão interna de queima limpa, especialmente para motores a diesel e especialmente para aplicações veiculares, de um sistema de escapamento para o tratamento de um gás de escapamento escoando de um motor. Especialmente, ele se refere a um aparelho compreendendo um sistema de escapamento que inclui um catalisador adsorvente de NO_x (NAC) e um filtro de fuligem catalisado (CSF).

[002] Os NACs são conhecidos, por exemplo, da patente US de número de 5.473.887 (os teores integrais da qual são incorporados aqui como referência) e são projetados para a adsorção de óxidos de nitrogênio (NO_x) do gás de escapamento pobre ($\lambda > 1$) e para a dessorção de NO_x quando a concentração de oxigênio no gás de escapamento é reduzida. O NO_x dessorvido poderá ser reduzido a N₂ com um redutor adequado, por exemplo, combustível diesel, promovido por um componente catalítico, como o ródio, do próprio NAC ou localizado a jusante do NAC. Na prática, a concentração de oxigênio é ajustada para uma composição redox desejada intermitentemente em resposta a uma capacidade de adsorção calculada do NO_x restante no NAC, por exemplo, mais rica do que a operação normal de operação do motor (mas ainda pobre de estequiometria ou $\lambda =$ composição 1), estequiométrica ou rica de estequiométrica ($\lambda < 1$). A concentração de oxigênio pode ser ajustada por vários meios, por exemplo, por fechamento, injeção de combustível adicional de hidrocarbonetos em um cilindro de um motor como durante o escapamento ou injeção de combustível de hidrocarbonetos diretamente no gás de escapamento a jusante de um distribuidor do motor. Os sistemas de injetores de combustível de trens

comuns mais sofisticados em motores diesel podem ser utilizados para se medir quantidades muito precisas de combustível para o ajuste da composição do gás de escapamento.

[003] Uma formulação típica de NAC inclui um componente de oxidação catalítico, como platina, um componente de armazenagem de NO_x , como bário, e um catalisador de redução, por exemplo, ródio. Um mecanismo comumente apresentado para a armazenagem de NO_x a partir de um gás de escapamento limpo para esta formulação é:



onde na reação (1), o óxido nítrico reage com oxigênio em sítios de oxidação ativos sobre a platina para formar NO_2 . A reação (2) envolve a adsorção do NO_2 pelo material de armazenagem na forma de um nitrato inorgânico.

[004] Em concentrações menores de oxigênio e/ou em temperaturas elevadas, as espécies de nitrato se tornam termodinamicamente instáveis e se decompõem, produzindo NO ou NO_2 de acordo com a reação (iii) abaixo. Na presença de um redutor adequado, estes óxidos de nitrogênio são posteriormente reduzidos pelo monóxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos N_2 , o que acontece sobre o catalisador de redução (ver a reação (4)).



[005] Nas reações de (1) - (4) acima, as espécies de bário reativo são apresentadas como o óxido. No entanto, fica entendido que na presença de ar, a maior parte do bário está na forma de carbonato ou possivelmente de hidróxido. A pessoa adestrada pode adaptar os esquemas de reação acima adequadamente para as espécies de bário diferentes de óxido.

[006] Um problema no uso de NAC, por exemplo, em aplicações de diesel, é que o combustível de motor a diesel também contém enxofre, e este é

convertido em dióxido de enxofre (SO_2) durante a combustão do combustível. O SO_2 é oxidado a SO_3 pelo componente do catalisador de oxidação do NAC e o SO_3 é adsorvido sobre o adsorvente de NO_x através de um mecanismo semelhante àquele do NO_2 . É claro que existe um número finito de sítios ativos sobre o componente de armazenagem de NO_x para a adsorção do NO_x e assim sendo, a presença de sulfato sobre o componente de armazenagem de NO_x reduz a capacidade do componente de armazenagem de NO_x como um todo para a adsorção de NO_x . Assim sendo, para reter uma capacidade suficiente de armazenagem de NO_x , o enxofre deve ser removido periodicamente do NAC. No entanto, os sulfatos dos componentes de armazenagem de NO_x tais como o bário são mais estáveis do que os nitratos no gás de escapamento pobre e geralmente são requeridas temperaturas mais elevadas e/ou condições mais ricas para períodos mais longos do que para a dessorção de NO_x .

[007] Um problema significativo com a dessulfatação de um NAC utilizando composições de gás de escapamento mais ricas do que o normal é que o sulfato é removido como sulfeto de hidrogênio. Este composto tem um odor de ovo podre desagradável característico e assim sendo, é desejável evitar-se a sua emissão para a atmosfera.

[008] Este problema foi reduzido até um certo ponto em anos recentes por causa do diesel com enxofre de teor ultra baixo (combustível com um teor máximo de enxofre de 15 ppm (peso)) que está se tornando agora disponível nos US. Na Europa, o combustível diesel com um limite máximo de enxofre de 50 ppm é disponível desde o início de 2005 e o combustível diesel "isento de enxofre" com 10 ppm de enxofre também tem sido disponível na Suécia desde 1991, e mais recentemente, na Dinamarca e no UK. Como resultado, os procedimentos de dessulfatação do NAC são, com frequência, menos requeridos.

[009] Os CSFs são conhecidos, por exemplo, da patente US

5.100.632 (o teor integral da qual é incorporado aqui como referência). Geralmente, os CSFs são usados com regeneração passiva - ativa misturada, onde o filtro é regenerado passivamente sobre algumas condições de operação, por exemplo, em altas cargas do motor. Em outras condições de operação, por exemplo, operação com carga leve, a temperatura do gás de escapamento é ativamente aumentada - tipicamente até cerca de 550 - 600 ° C - para provocar a regeneração periódica, sempre que uma determinada carga de fuligem é alcançada no filtro (detectada, por exemplo, utilizando-se um sensor de contra pressão) ou depois que o veículo se deslocou por uma distância predeterminada. São obtidas temperaturas aumentadas através de tais meios, como o controle do motor ou a injeção de combustível no gás de escapamento, seguido pela oxidação de HC sobre um catalisador aquecido (que pode estar no próprio CSF).

[0010] Um sistema de escapamento de diesel compreendendo um NAC e um CSF a jusante é conhecido, por exemplo, da SAE 2001-01-2065 intitulado "Cummins Light Truck Diesel Engine Progress Report" (o teor integral do qual é incorporado aqui como referência).

[0011] A WO 01/12320 (o teor integral da qual é incorporada aqui como referência) apresenta um filtro de escoamento de parede para um sistema de escapamento de um motor de combustão interna, cujo filtro de escoamento em parede compreende um catalisador de oxidação sobre uma zona substancialmente impermeável a gás em uma extremidade à montante do filtro. Opcionalmente, um absorvente de NO_x pode ser localizado em uma zona substancialmente impermeável a gás na extremidade a jusante do filtro.

[0012] Permanece uma necessidade por um sistema de escapamento para um motor de combustão interna de queima limpa, especialmente para um motor diesel, que emite partículas de fuligem de carbono e NO_x, cujo sistema de escapamento integra a funcionalidade NAC com meios para o tratamento de tais partículas de fuligem e de carbono e permite a dessulfatação de NAC

sob condições ricas, ao mesmo tempo reduzindo ou evitando as emissões de H_2S . Foram investigados sistemas de escapamento para motores de combustão interna de queima limpa compreendendo tanto NAC como CSF, e verificou-se agora um arranjo que atende a tais necessidades.

[0013] De acordo com um aspecto, a invenção apresenta um aparelho compreendendo:

- (i) um motor de combustão interna de queima limpa;
- (ii) um sistema de escapamento para o tratamento de um gás de escapamento escoando de um motor, cujo sistema compreendendo:

- (a) um primeiro monólito de substrato compreendendo um catalisador adsorvente de NO_x (NAC); e

- (b) um filtro de fuligem catalisado (CSF) compreendendo um substrato de filtro; e

- (iii) meios para enriquecer o gás de escapamento para produzir uma composição de gás de escapamento enriquecida intermitentemente durante a operação normal de corrida limpa para a remoção do sulfato adsorvido sobre o NAC, onde o sistema de escapamento compreende:

- (c) um composto localizado a jusante pelo menos de parte do NAC, cujo composto é efetivo para a remoção e/ou a conversão pelo menos de parte do sulfeto de hidrogênio em gás de escapamento enriquecido derivado da remoção do sulfato adsorvido sobre o NAC.

[0014] "Enriquecido" aqui, significa "relativo à operação normal de corrida". A composição do gás de escapamento enriquecido poderá, portanto, ser de estequiometria pobre (i.e., $\lambda > 1$), de estequiometria pura ($\lambda = 1$) ou rica ($\lambda < 1$), onde λ = relação real entre ar e combustível / relação estequiométrica entre ar e combustível. De preferência, no entanto, o estado enriquecido é totalmente enriquecido, i.e., $\lambda < 1$.

[0015] O substrato do filtro pode ser qualquer adequado para fins de conter e reter o material particulado de diesel, incluindo filtros de escoamento

em parede, filtros de metal sinterizados e filtros parciais, tais como aqueles apresentados na EP 1276549 e na EP 1057519 (o teor integral de ambos os documentos sendo incorporado aqui como referência). O primeiro monólito de substrato pode ser um substrato de monólito de escoamento através do mesmo ou um substrato de filtro, como um substrato parcial de filtro.

[0016] O catalisador CSF pode ser qualquer que seja adequado para a finalidade, incluindo o suportado em platina e/ou paládio sobre um material de suporte adequado, incluindo alumina e céria ou um óxido misto ou óxido composto de céria e zircônia. No entanto, em uma segunda realização de acordo com a invenção (ver abaixo), o primeiro monólito de substrato é o substrato de filtro, e a composição de NAC executa a função do catalisador CSF.

[0017] Tipicamente, o NAC compreenderá um componente catalítico de oxidação, como platina, paládio ou ambos platina e paládio, um componente de armazenagem de NO_x, como um óxido alcalino terroso metálico, um óxido alcalino metálico ou um óxido de um metal de lantanídeo, por exemplo, céria, lantana, ítria ou misturas de quaisquer dois ou mais de tais óxidos, e um catalisador de redução, por exemplo, ródio, apesar do ródio poder está localizado em canais de saída do filtro ou a jusante do filtro inteiro, por exemplo, localizado em um substrato de escoamento através do mesmo a jusante. Embora o NAC seja tipicamente aplicado como um revestimento de lavagem sobre um substrato monolítico de favo de mel, é também possível produzir-se o primeiro monólito de substrato como um favo de mel do tipo extrusado. Quando o NAC está presente como um extrusado, é possível revestir-se outros revestimentos catalíticos sobre o extrusado para combinar a funcionalidade catalítica em um só "tijolo".

[0018] Desejavelmente, os meios de enriquecimento compreendem um microprocessador (ECU) que pode compreender parte de uma unidade de controle do motor.

[0019] Em uma primeira realização de acordo com a invenção, o substrato de filtro é localizado a montante do primeiro monólito de substrato. Em uma realização específica, o primeiro monólito de substrato constitui o NAC e o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio. Por exemplo, o arranjo pode ser tal que o primeiro monólito de substrato tenha um comprimento que se estende entre uma extremidade da entrada e uma extremidade da saída do mesmo, onde o NAC é localizado em uma primeira zona de comprimento substancialmente uniforme definida em uma extremidade a montante pela extremidade de entrada do primeiro monólito de substrato e em uma extremidade a jusante através de um ponto mais da metade ao longo do primeiro monólito de substrato medido da extremidade de entrada e o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio é localizado em uma segunda zona de comprimento substancialmente uniforme definida em uma extremidade a montante através de um ponto mais da metade do caminho ao longo do comprimento do primeiro monólito de substrato medido a partir da extremidade de entrada e na extremidade a jusante pela extremidade de saída do primeiro monólito de substrato.

[0020] Em outra realização específica da primeira realização de acordo com a invenção, um segundo monólito de substrato é localizado a jusante do primeiro monólito de substrato, cujo segundo monólito de substrato constitui o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio.

[0021] De acordo com a segunda realização mencionada anteriormente de acordo com a invenção, o primeiro monólito de substrato é o substrato de filtro. Esta combinação de características do sistema de escapamento promove a economia de espaço dentro de um sistema de escapamento, que é útil em aplicações veiculares, e a retenção de calor dentro do substrato do filtro, que pode promover reações químicas catalisadas com o

mesmo. Em uma realização específica, o substrato de filtro constitui tanto o NAC como o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio. Assim sendo, em tal realização específica, o arranjo é tal que o substrato de filtro tem um comprimento que se estende de uma extremidade de entrada até uma extremidade de saída do mesmo, onde o NAC é localizado em uma zona de comprimento substancialmente uniforme definida em uma extremidade a montante pela extremidade de entrada do primeiro substrato em uma extremidade a jusante através de um ponto que está mais da metade ao longo do substrato do filtro medido da extremidade da entrada e o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio é localizado em uma quarta zona de comprimento substancialmente uniforme definida em uma extremidade a montante através de um ponto que está mais da metade ao longo do comprimento do substrato do filtro medido a partir da extremidade de entrada e definido em uma extremidade a jusante pela extremidade de saída do próprio substrato de filtro.

[0022] Em outra realização específica da segunda realização de acordo com a invenção, um segundo monólito de substrato poderá estar localizado a jusante do substrato de filtro, cujo segundo monólito de substrato constitui o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio.

[0023] Através de uma terceira realização de acordo com a invenção, o substrato de filtro tem uma extremidade de entrada e uma extremidade de saída e a extremidade de entrada do substrato de filtro é localizada a jusante do primeiro monólito de substrato na direção de fluxo do gás de escape. O composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio pode ser localizado sobre um terceiro monólito de substrato colocado entre o primeiro monólito de substrato e o substrato de filtro e/ou o primeiro monólito de substrato pode constituir ambos o NAC e o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de

hidrogênio. Em uma realização de acordo com o último arranjo, o primeiro monólito de substrato tem um comprimento que se estende entre uma extremidade de entrada e uma extremidade de saída do mesmo, onde o NAC é localizado em uma primeira zona de comprimento substancialmente uniforme definida em uma extremidade a montante pela extremidade de entrada do primeiro monólito de substrato e em uma extremidade a jusante por um ponto mais da metade ao longo do comprimento medido do primeiro monólito de substrato da extremidade de entrada e o composto efetivo para remover o e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio é localizado em uma segunda zona de comprimento substancialmente uniforme definida em uma extremidade a montante pelo NAC em uma extremidade a jusante pela extremidade de saída do primeiro monólito de substrato.

[0024] Em uma outra realização de acordo com a terceira realização da invenção, o substrato de filtro constitui o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio. Em realizações, o composto pode ser revestido ao longo do comprimento inteiro do substrato de filtro, em uma zona definida em uma extremidade a montante por uma extremidade de entrada do substrato de filtro, em uma zona definida em uma extremidade a jusante por uma extremidade de saída do substrato de filtro ou em uma zona em qualquer posição entre a extremidade de entrada e a extremidade de saída do substrato de filtro definido não pela própria extremidade de entrada e nem pela própria extremidade de saída. Em uma realização específica, o substrato de filtro tem um comprimento que se estende de uma extremidade de entrada para uma extremidade de saída do mesmo, e o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio é localizado em uma quinta zona de comprimento substancialmente uniforme definido em uma extremidade a montante pela própria extremidade de entrada e em uma extremidade a jusante por um ponto até a metade ao longo do comprimento medido do substrato de filtro a partir

da extremidade de entrada.

[0025] De acordo com outra realização específica, o substrato de filtro tem um comprimento que se estende de uma extremidade de entrada para uma extremidade de saída do mesmo, onde o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio, é localizado em uma zona de comprimento substancialmente uniforme definido em uma extremidade a montante através de um ponto mais da metade ao longo do comprimento medido do substrato de filtro e da extremidade de entrada e definido em uma extremidade a jusante pela extremidade de saída do próprio substrato de filtro.

[0026] Além de cada local para o composto efetivo remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio apresentado aqui acima com relação à segunda ou à terceira realizações da invenção, um quarto monólito de substrato compreendendo o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio poderá ser colocado a jusante do substrato de filtro.

[0027] Em resumo, o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio pode ser localizado em uma das seguintes posições no sistema de escapamento:

- (1) entre o NAC e o substrato de filtro;
- (2) sobre o primeiro substrato a jusante do NAC;
- (3) sobre o substrato de filtro;
- (4) entre o substrato de filtro e uma saída do sistema de escapamento para a atmosfera;
- (5) em ambas as posições (1) e (2);
- (6) em ambas as posições (2) e (3);
- (7) em ambas as posições (1) e (3); e
- (8) em todas as posições (1), (2) e (3).

[0028] O sistema de escapamento pode compreender um catalisador

de oxidação colocado entre o motor e o NAC. O catalisador de oxidação pode oxidar hidrocarbonetos não queimados e hidrocarbonetos da fração orgânica solúvel adsorvida sobre as partículas de fuligem de diesel e monóxido de carbono no gás de escapamento. A composição de tais catalisadores de oxidação é bem conhecida na técnica e inclui, por exemplo, a patente US no. 5.491.120 (o teor integral da qual é incorporado aqui como referência). O catalisador de oxidação também pode ser formulado para oxidar óxido de nitrogênio, além de oxidar HCs e CO. Geralmente, os DOCs são revestidos em um substrato de monólito de uma só passagem, mas eles também podem ser revestidos sobre um filtro particulado de diesel para formar um filtro de fuligem catalisado (CSF). na segunda realização de acordo com a invenção, onde o substrato de filtro constitui o NAC, o catalisador de oxidação pode oxidar NO em NO₂ e o material particulado retido sobre o substrato de filtro pode ser oxidado em NO₂, conforme descrito na WO 01/12320.

[0029] Em um conjunto de realizações (que poderia ser utilizado em combinação com qualquer das primeira, segunda e terceira realizações da invenção), o catalisador de oxidação pode ser localizado sobre um monólito de substrato separado colocado entre o motor e o primeiro monólito de substrato.

[0030] Alternativamente, quando o primeiro monólito de substrato tem um comprimento que se estende entre uma extremidade de entrada e uma extremidade de saída do mesmo, o catalisador de oxidação pode ser localizado em uma sexta zona de comprimento substancialmente uniforme que é definida em uma extremidade a montante através da extremidade de entrada no primeiro monólito de substrato e em uma extremidade a jusante pelo NAC, i.e., uma zona constituída do NAC poderá ser definida em uma extremidade a montante pela extremidade a jusante da zona que constitui o catalisador de oxidação. Este arranjo também poderá ser utilizado com qualquer das primeira, segunda e terceira realizações da invenção.

[0031] Assim sendo, em uma realização específica, o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio é localizado em uma sétima zona de comprimento substancialmente uniforme definida em uma extremidade a montante através de um ponto que está mais da metade ao longo do comprimento do primeiro monólito de substrato ou o comprimento do substrato de filtro medido a partir da extremidade de entrada e definido em uma extremidade a jusante pela extremidade de saída do primeiro monólito de substrato ou o próprio substrato de filtro.

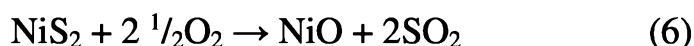
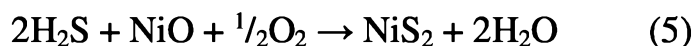
[0032] Os meios para enriquecer o gás de escapamento podem compreender uma unidade de controle do motor configurada intermitentemente para fazer com que o motor emita um gás de escapamento enriquecido. Alternativamente, ou adicionalmente, ele pode compreender um injetor para injetar um redutor em um gás de escapamento que escoar levado pelo sistema de escapamento a jusante do motor. Alternativamente, ou adicionalmente, o gás de escapamento pode ser enriquecido com hidrogênio e monóxido de carbono formado, por exemplo, alimentando-se o combustível do motor e uma porção do gás de escapamento em um catalisador de reforma e então alimentando-se a mistura resultante de volta para o gás de escapamento a montante do NAC. Catalisadores adequados para esta reação são conhecidos como catalisadores de reforma, e exemplos ilustrativos dos quais incluem catalisadores com base em metais do grupo da platina (PGMs) e níquel (Ni). Para maiores detalhes, pode ser feita referência à D.L. Trimm e Z.I. Onsan em *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol 43 (2001) pp 31 - 84 (o teor integral do qual é incorporada aqui como referência).

[0033] Outros catalisadores de reforma adequados úteis de acordo com esta realização da invenção incluem até 2% em peso, por exemplo, 1% em peso, de ródio dispersado sobre um suporte de material de óxido refratário que constitui cátions de cério e zircônio - ver, por exemplo, a nossa

WO 99/48805, o teor integral da qual é incluído aqui como referência. Além dos que são suportados com até 2% em peso de Rh, como até 1% em peso de Rh, outros catalisadores incluem cargas baixas de Pt (até 0,5% em peso, por exemplo, 0,1% em peso) e Rh-Pt compreendendo até 2% em peso de Rh (por exemplo, até 1% em peso de Rh) e até 0,5% em peso de Pt (por exemplo, até 0,1% em peso). Os suportes para Rh, Pt, Rh-Pt e Ni incluem alumina, titânia, céria, zircônia, sílica, sílica-alumina e misturas e óxidos misturados contendo quaisquer dois ou mais dos mesmos.

[0034] O composto de remoção e/ou adsorção de sulfeto de hidrogênio pode ser qualquer material capaz de armazenar e/ou converter o sulfeto de hidrogênio sob condições ricas. Em uma realização, o composto de remoção e/ou conversão de sulfeto de hidrogênio é escolhido do grupo consistindo de NiO, CaO, Fe₂O₃ e BaO.

[0035] A adsorção de H₂S em um composto de remoção e/ou conversão de sulfeto de hidrogênio é ilustrada na reação (5) e a dessorção em condições pobres é ilustrada na reação (6):



[0036] Embora o composto de remoção e/ou conversão de sulfeto de hidrogênio possa coexistir com os componentes do catalisador de oxidação metálicos do grupo da platina, por exemplo, platina e/ou paládio, do NAC e/ou do CSF, o composto preferido, NiO, pode envenenar a atividade do hidrocarboneto e monóxido de carbono do catalisador PGM. Assim sendo, é desejável segregar-se tal composto de remoção e/ou conversão de sulfeto de hidrogênio, localizando-se os materiais em zonas ou substratos distintos separados.

[0037] Os meios de enriquecimento podem compreender meios para o controle de uma temperatura do NAC durante o enriquecimento para remover o sulfato do NAC.

[0038] Em a uma realização, onde os meios de enriquecimento produzem uma composição de gás de escapamento totalmente rico líquida ($\lambda < 1$), os meios de controle de temperatura constituem meios para ajustar intermitentemente a composição do gás de escapamento para o lado pobre ($\lambda > 1$) durante o enriquecimento do gás de escapamento e para remover o sulfato adsorvido sobre o NAC. Tais meios para ajustar intermitentemente a composição do gás de escapamento para o lado pobre ($\lambda > 1$) podem controlar: uma relação ar para combustível do motor; um injetor para injetar o ar para dentro do gás de escapamento a jusante do motor; e/ou o suprimento de combustível diesel e de gás de escapamento para um catalisador de reforma. Isto tem o benefício adicional do enxofre estocado sobre o composto de remoção e/ou conversão de sulfeto de hidrogênio ser liberado como dióxido de enxofre, que pode ser expelido para a atmosfera como tal, especialmente quando o composto de remoção e/ou conversão de sulfeto de hidrogênio é localizado sobre a extremidade a jusante do CSF ou em um monólito de substrato separado colocado a jusante do CSF. O dióxido de enxofre liberado a montante do CSF pode ser oxidado a trióxido de enxofre sobre o catalisador de CSF, cujo tri-óxido de enxofre, quando combinado com água (vapor) no gás de escapamento pode formar partículas finas de ácido sulfúrico que podem contribuir para o total de particulados detectado em um ciclo de teste para atingir um standard relevante de emissão.

[0039] Na prática, o contato do NAC com uma composição de gás de escapamento rica, seguida por um gás de escapamento pobre, pode ser feito de uma forma cíclica ou de uma maneira não cíclica, por exemplo, controlada pela resposta negativa, de forma que o NAC seja mantido dentro de uma janela de temperatura desejada para efetuar a dessulfatação ótima, ao mesmo tempo limitando qualquer desativação hidrotérmica do próprio NAC.

[0040] O motor de combustão interna de queima limpa pode ser um motor diesel, como um motor diesel de serviço leve ou um motor diesel de

serviço pesado, conforme definido pela legislação relevante. No entanto, ele poderá também ser um motor de queima limpa de gasolina, conforme seja desejado.

[0041] De acordo com um segundo aspecto, a invenção apresenta um veículo que compreende um aparelho de acordo com a invenção.

[0042] De acordo com um terceiro aspecto, a invenção apresenta um método de dessulfatação de um catalisador adsorvente de NO_x (NAC) em um sistema de escapamento de um motor de combustão interna de queima limpa compreendendo um primeiro monólito de substrato compreendendo um catalisador adsorvente de NO_x (NAC); e um filtro de fuligem catalisado (CSF) compreendendo um substrato de filtro, cujo método compreende:

(i) o contato do NAC sulfatado com o gás de escapamento enriquecido durante um tempo e em uma temperatura suficiente para dessorver as espécies que contêm enxofre adsorvido nas mesmas, dessa forma gerando o sulfeto de hidrogênio; e

(ii) o contato do gás de escapamento que contém sulfeto de hidrogênio com um composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio do gás de escapamento rico,

onde pelo menos parte do composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio do gás de escapamento é descartado a jusante do NAC.

[0043] Em uma realização, o método constitui a etapa de liberação de dióxido de enxofre do composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio do gás de escapamento rico compactando intermitentemente o dito composto com um gás de escapamento pobre durante a etapa (i).

[0044] Para que a invenção possa ser mais completamente entendida, serão agora descritas realizações, com referência aos desenhos anexos, nas quais:

A figura 1 é um diagrama esquemático mostrando uma primeira realização de um aparelho de acordo com a invenção;

A figura 2 é um diagrama esquemático mostrando uma segunda realização de um aparelho de acordo com a invenção; e

A figura 3 é um gráfico mostrando o H_2S e o SO_2 detectados a jusante durante um regime de ciclo rico/pobre sobre uma amostra de pó de catalisador de cordierita a 33% de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ testado em um aparelho de teste de atividade catalítica sintética (SCAT).

[0045] A figura 1 mostra um aparelho 10 compreendendo um motor diesel com combustível injetado por turbina 12 e um sistema de escapamento 14 compreendendo um catalisador de oxidação de diesel (DOC) 16 localizado a jusante do turbo (o turbo não é mostrado) seguido em sequência na direção do fluxo (indicado por setas) por um catalisador adsorvente de NO_x (NAC) 18, e um filtro de fuligem catalisado (CSF) 20, onde o substrato do filtro é um filtro parcial conforme descrito na EP 1276549. Em uma zona distinta 22 localizada na extremidade de saída do filtro parcial está um revestimento de lavagem compreendendo níquel (sob condições ricas, o níquel poderá estar presente como metal de níquel e possivelmente o carbonato sob condições de operação pobre. Assim sendo, "compreendendo níquel" significa um composto de níquel) para a adsorção de sulfeto de hidrogênio em um gás de escapamento rico. Cada um dos DOC e NAC são revestidos em um monólito de substrato cerâmico de uma só passagem.

[0046] Em operação normal, a unidade de controle do motor 24 constituída de um microprocessador controla o regime de injeção de combustível do motor intermitentemente (por exemplo, 2 - 3 minutos) para enriquecer o gás de escapamento do sistema de escapamento momentaneamente (por exemplo, até alguns segundos) durante a operação normal de corrida pobre quando é determinado que a capacidade do NAC 18 para dissolver o NO_x é reduzida e requer regeneração.

[0047] Ao longo do curso, por exemplo, de alguns milhares de milhas de serviço do veículo, o enxofre no combustível e no óleo lubrificante se torna adsorvido no NAC, reduzindo a capacidade finita do NAC para adsorver o NO_x . Quando é determinado que o NAC deve ser dessulfatado, a unidade de controle do motor provoca um regime de dessulfatação, por exemplo, de até dez minutos de duração, onde a injeção de combustível do motor é controlada para fazer com que o gás de escapamento seja rico ($\lambda < 1$). A combustão dos hidrocarbonetos não queimados e de CO sobre o DOC 16 e o componente do catalisador de oxidação do próprio NAC 18 elevam a temperatura do NAC até temperaturas nas quais o enxofre é removido do NAC como sulfeto de hidrogênio no gás de escapamento rico. Pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio é removida do gás de escapamento que contata o componente de revestimento de lavagem que contém níquel na zona 22 sobre o filtro na extremidade a jusante do filtro 20.

[0048] Para regenerar o adsorvente de sulfeto de hidrogênio na zona 22 liberando o enxofre armazenado como dióxido de enxofre e para evitar danos hidrotérmicos excessivos no NAC, a composição do gás de escapamento é controlada durante o regime de dessulfatação para retornar brevemente ao lado pobre ($\lambda > 1$). Na realização atual, a composição do gás de escapamento pobre é obtida controlando-se a relação ar para combustível do motor por intermédio da unidade de controle do motor 24. No entanto, o gás de escapamento pobre também pode ser obtido produzindo-se um injetor para a injeção de ar no gás de escapamento a jusante do motor controlado pela unidade de controle de motor 24.

[0049] A figura 2 mostra uma realização alternativa de um aparelho de acordo com a invenção, onde os componentes com números semelhantes referem-se a componentes idênticos, conforme apresentado em relação à figura 1. O aparelho 30 constitui um sistema de escapamento 32, onde 34 é um monólito de substrato cerâmico de passagem única revestido a partir de

uma extremidade de entrada até menos da metade do caminho do comprimento inteiro "L" do mesmo com uma composição de catalisador de oxidação na zona 36 e com uma composição de NAC na zona 38 definida em uma extremidade a montante pela zona 36 e em uma extremidade a jusante por uma extremidade de saída do substrato de monólito. A jusante do monólito do substrato 34 está um monólito de substrato de passagem única 40 relativamente curto, separado, revestido com uma composição adsorvente de sulfeto de hidrogênio com base em óxido de cálcio. A jusante do monólito de substrato 40 está um CSF compreendendo um substrato de filtro de escoamento em parede cerâmico.

Os números de referencia 44 referem-se a um injetor de combustível arranjado para injetar um suprimento do redutor de hidrocarbonetos do reservatório 46 para o gás de escapamento que escoar no sistema de escapamento 30 entre o motor 12 e o monólito de substrato 34. O fluxo de redutor para um orifício do injetor é controlado pelo atuador 48, o qual por seu lado é controlado pela unidade de controle de motor 24. O injetor de ar 28 é fornecido para injetar o ar para dentro do gás de escapamento que escoar no sistema de escapamento 30 entre o monólito de substrato 34 e o substrato de monólito 40 revestido pelo adsorvente de sulfeto de hidrogênio. A injeção de ar é atuada pela bomba de ar 52, a qual é controlada pela unidade de controle do motor 24.

O uso da realização mostrada na figura 2 é muito semelhante àquele descrito aqui acima em relação à primeira realização (mostrada na figura 1) exceto que o enriquecimento do gás de escapamento para fins da regeneração do NAC e dessulfatação de NAC é feito utilizando-se o injetor de combustível 44 e a composição redox de gás de escapamento para evitar que o NAC seja aquecido demais e para regenerar o adsorvente de sulfeto de hidrogênio é feita controlando-se a interação do atuador 48 e da bomba de ar 52 e dessa forma o ingresso de componentes redutores e de ar para dentro do

gás de escape. Não é considerada necessária nenhuma descrição específica adicional.

[0050] O exemplo que se segue é apresentado somente para fins de ilustração.

EXEMPLO

[0051] 0,01 g de catalisador em pó a 33% de NiO/Al₂O₃ preparado pela calcinação de Al₂O₃ particulado impregnado com uma concentração apropriada de nitrato de níquel aquoso a 650 ° C durante 2h foi combinado com o mesmo peso de cordierita em pó. A mistura em pó resultante foi exposta em um aparelho de teste de atividade catalítica sintética (SCAT) repetitivamente, a uma mistura de gás rico com 140 ppm de H₂S, 1% de H₂, o restante de He/N₂ durante 41,7 minutos, seguida por uma mistura de gás pobre com 0,8% de O₂, o restante de He durante 8,3 minutos. A figura 3 mostra o SO₂ detectado e o teor de H₂S de gás a jusante do catalisador durante um ciclo repetido a 450 ° C. Pela figura, pode ser visto que o restante de massa entre o enxofre armazenado como NiS₂ é o mesmo que para a quantidade emitida como SO₂ imediatamente depois que a mistura de gás de entrada é trocada de rica para pobre. A experiência foi repetida a 550 ° C e a 650 ° C, com resultados semelhantes. No final do teste a mesma amostra tinha sido reciclada por mais de 35h sem nenhuma perda na atividade de adsorção/dessorção.

REIVINDICAÇÕES

1. Aparelho (10) caracterizado pelo fato de compreender:

(i) um motor de combustão interna de queima limpa (12);

(ii) um sistema de escapamento (14) para tratar um gás de escapamento que escoo do motor, cujo sistema compreende:

(a) um primeiro monólito de substrato compreendendo um catalisador adsorvente de NO_x (NAC) (18); e

(b) um filtro de fuligem catalisado (CSF) (20) compreendendo um substrato de filtro compreendendo componentes de oxidação catalíticos de metais do grupo da platina e um composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio no gás de escapamento enriquecido, cujo substrato de filtro possui uma extremidade de entrada e uma extremidade de saída, em que a extremidade de entrada do substrato de filtro é localizada a jusante do primeiro monólito de substrato em uma direção de fluxo do gás de escapamento; e

(iii) meios (24) para enriquecer o gás de escapamento para produzir uma composição de gás de escapamento enriquecida intermitentemente durante a operação normal de corrida pobre para a remoção do sulfato adsorvido sobre o NAC,

em que o substrato de filtro possui um comprimento que se estende de uma extremidade de entrada a uma extremidade de saída do mesmo, em que o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio está localizado em uma zona (22) de comprimento uniforme definido em uma extremidade a montante por um ponto mais da metade ao longo do comprimento do substrato de filtro medido da extremidade de entrada e definido em uma extremidade a jusante pela extremidade de saída do próprio substrato de filtro e em que o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos uma parte do sulfeto de hidrogênio derivado da remoção do sulfato adsorvido sobre o NAC.

2. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um outro monólito de substrato compreendendo o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio é disposto a jusante do substrato de filtro.

3. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do sistema de escapamento (24) compreender um catalisador de oxidação (16) colocado entre o motor e o NAC.

4. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato dos meios (24) para enriquecer o gás de escapamento serem escolhidos do grupo consistindo de:

(a) uma unidade de controle do motor configurada intermitentemente para fazer com que o motor emita um gás de escapamento enriquecido;

(b) um injetor (44) para injetar um redutor para dentro de um gás de escapamento que escoa carregado pelo sistema de escapamento (14) a jusante do motor; e

(c) um catalisador de reforma para gerar uma mistura de gás compreendendo H_2 e CO do gás de escapamento e do combustível diesel.

5. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do composto de remoção e/ou conversão de sulfeto de hidrogênio ser escolhido do grupo consistindo de NiO, CaO, Fe_2O_3 e BaO.

6. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato dos meios (24) de enriquecimento compreenderem meios para o controle da temperatura do NAC durante o enriquecimento para a remoção e/ou conversão do sulfato do NAC.

7. Aparelho, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato dos meios de enriquecimento produzirem uma composição de gás de escapamento rica líquida ($\lambda < 1$) e em que os meios de controle de temperatura compreendem meios para ajustar intermitentemente a

composição do gás de escapamento para o lado pobre ($\lambda > 1$) durante o enriquecimento do gás de escapamento para a remoção e/ou conversão do sulfato adsorvido sobre o NAC.

8. Aparelho, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato dos meios para ajustar intermitentemente a composição do gás de escapamento para o lado pobre ($\lambda > 1$) controlarem um ou ambos de: uma relação ar para combustível do motor; e um injetor (50) para a injeção de ar para dentro do gás de escapamento a jusante do motor.

9. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato dos meios (24) de enriquecimento compreenderem um microprocessador (ECU).

10. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do motor de combustão interna de queima limpa (12) ser um motor diesel, opcionalmente um motor diesel de serviço pesado.

11. Veículo caracterizado pelo fato de compreender um aparelho como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10.

12. Método de dessulfatação de um catalisador adsorvente de NO_x (NAC) (18) em um sistema de escapamento (14) de um motor de combustão interna de queima limpa (12) compreendendo um primeiro monólito de substrato compreendendo um catalisador adsorvente de NO_x (NAC); e um filtro de fuligem catalisado (CSF) compreendendo um substrato de filtro compreendendo componentes de oxidação catalíticos de metais do grupo da platina e um composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio no gás de escapamento enriquecido, cujo substrato de filtro possui uma extremidade de entrada e uma extremidade de saída, em que a extremidade de entrada do substrato de filtro é localizada a jusante do primeiro monólito de substrato em uma direção de fluxo do gás de escapamento, em que o substrato de filtro possui um comprimento que se estende de uma extremidade de entrada a uma extremidade de saída do

mesmo, em que o composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio está localizado em uma zona (22) de comprimento uniforme definido em uma extremidade a montante por um ponto mais da metade ao longo do comprimento do substrato de filtro medido da extremidade de entrada e definido em uma extremidade a jusante pela extremidade de saída do próprio substrato de filtro,

o método caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(i) contatar NAC sulfatado com o gás de escapamento enriquecido durante um tempo e em uma temperatura suficiente para dessorver as espécies contendo enxofre adsorvido nas mesmas, dessa forma gerando o sulfeto de hidrogênio; e

(ii) contatar gás de escapamento contendo sulfeto de hidrogênio com um composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio do gás de escapamento rico, em que pelo menos parte do composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio do gás de escapamento é disposto a jusante do NAC.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de compreender a etapa de liberação do dióxido de enxofre do composto efetivo para remover e/ou converter pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio do gás de escapamento enriquecido, através do contato intermitente do dito composto com um gás de escapamento mais pobre durante a etapa (i).

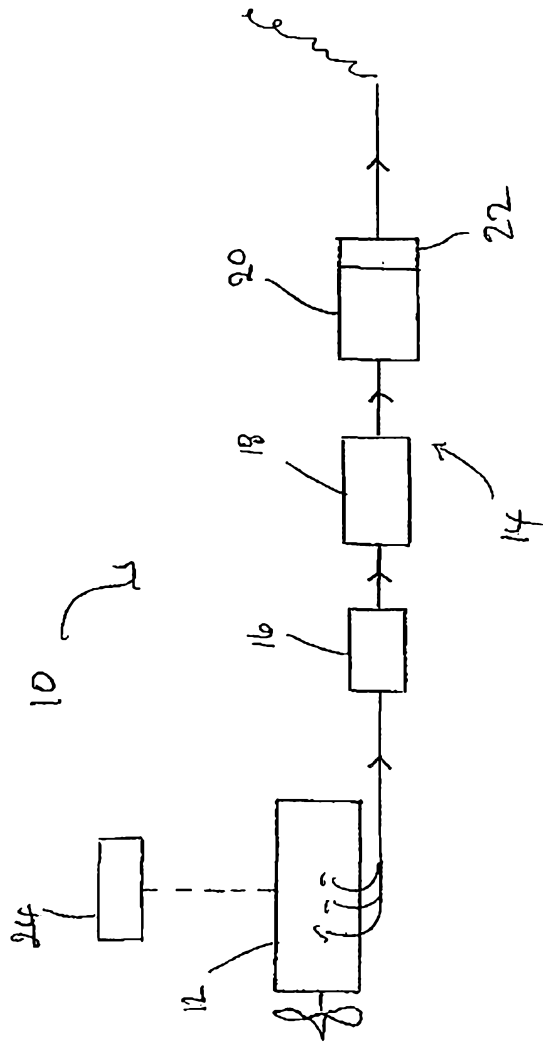


FIGURA 1

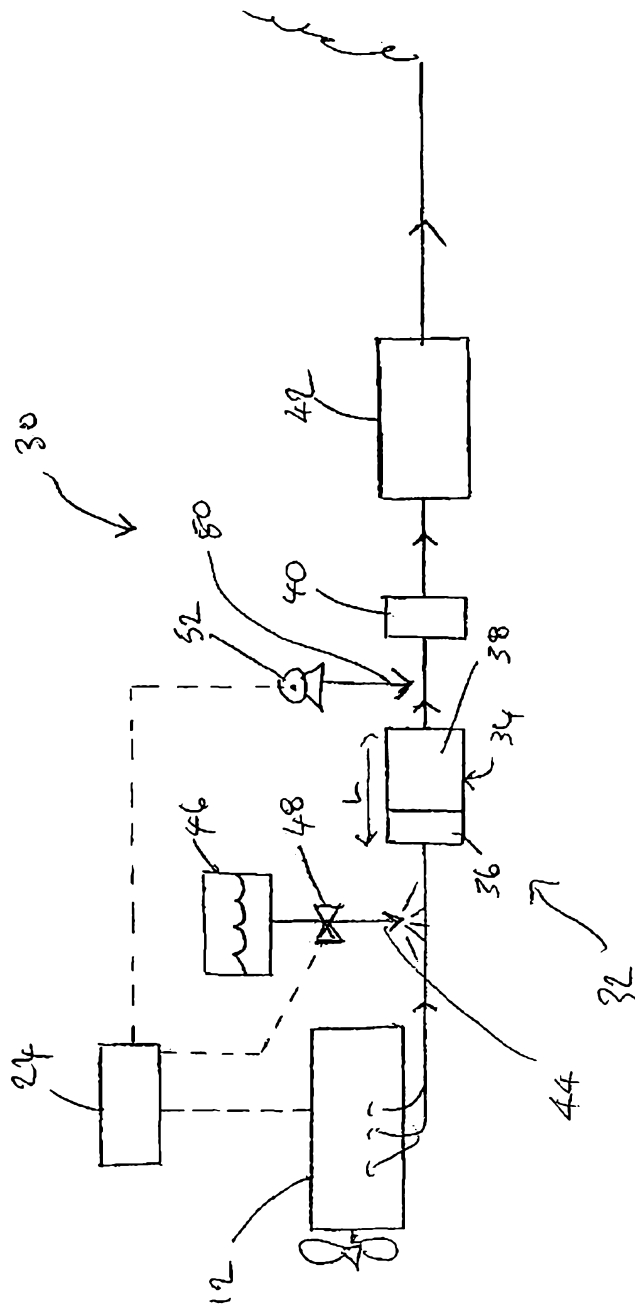
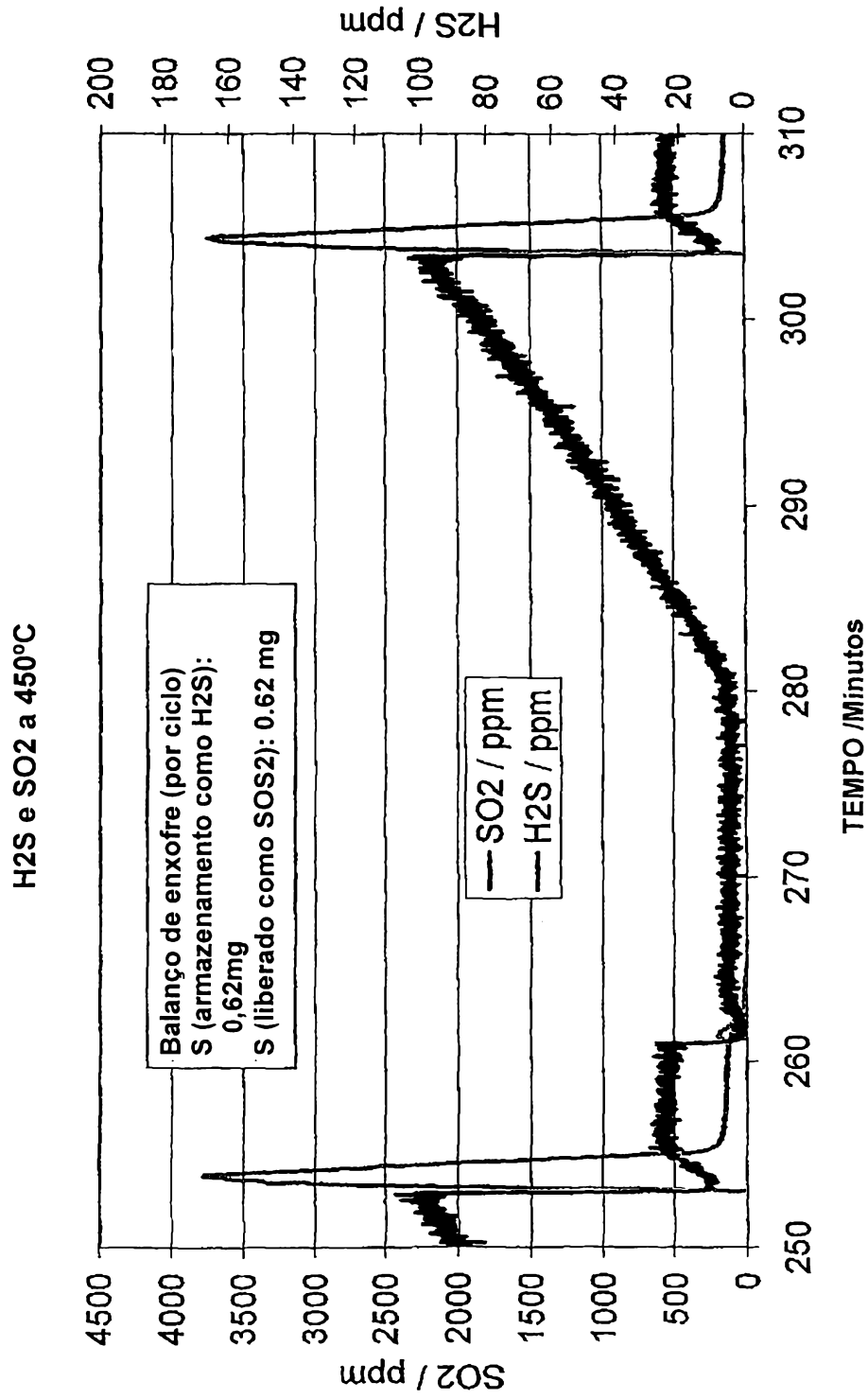


FIGURE 2

**FIGURA 3**