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

(21) **PI 0713780-0 A2**

BRPI0713780A2

(22) Data de Depósito: 05/06/2007
(43) Data da Publicação: 30/10/2012
(RPI 2182)

(51) Int.Cl.:
F01N 3/08

(54) Título: MÉTODO PARA REATIVAÇÃO EMBUTIDA DE CATALISADORES DE ARMAZERNAMENTO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO ENVELHECIDOS TERMICAMENTE EM VEÍCULOS MOTORES TENDO UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA PREDOMINANTEMENTE SOB CONDIÇÕES POBRES

(30) Prioridade Unionista: 24/06/2006 DE 10 2006 029 080.1

(73) Titular(es): Umicore AG & Co. Kg

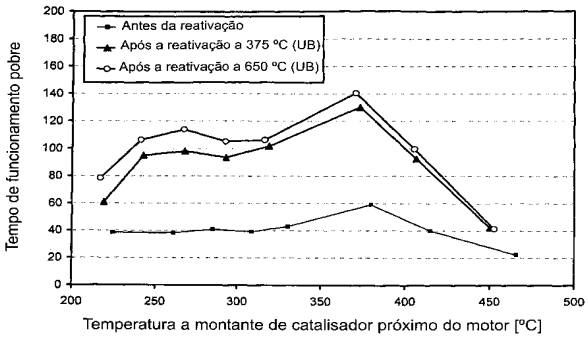
(72) Inventor(es): Meike Wittrock, Stephan Eckhoff, Thomas Kreuzer, Ulrich Goebel, Wilfried Mueller

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007004961 de 05/06/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/147485de 27/12/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA REATIVAÇÃO EMBUTIDA DE CATALISADORES DE ARMAZENAMENTO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO ENVELHECIDOS TERMICAMENTE EM VEÍCULOS MOTORES TENDO UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA OPERADO PREDOMINANTEMENTE SOB CONDIÇÕES POBRES. Catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio são usados para a remoção dos óxidos de nitrogênio presentes no gás de exaustão pobre de motores de queima pobre. Os catalisadores de armazenamento são termicamente envelhecidos por temperaturas altas. O envelhecimento é devido à sinterização dos componentes de metal nobre cataliticamente ativos do catalisador e à formação de compostos dos componentes de armazenamento com os materiais de suporte. De acordo com a invenção, a formação de compostos dos materiais de armazenamento pode ser largamente revertida pelo tratamento do material de armazenamento com uma mistura de gás contendo dióxido de carbono, opcionalmente vapor de água e opcionalmente óxidos de nitrogênio a temperaturas na faixa de 200 °C a 950 °C, preferencialmente de 300 ° C a 700 °C. A reativação pode ser realizada sob condições de emissão neutra diretamente no veículo durante uma operação de direção pela regulagem das condições adequadas de gás de exaustão e pela regulagem da relação ar / combustível.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA REATIVAÇÃO EMBUTIDA DE CATALISADORES DE ARMAZENAMENTO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO ENVELHECIDOS TERMICAMENTE EM VEÍCULOS MOTORES TENDO UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA OPERADO PREDOMINANTEMENTE SOB CONDIÇÕES POBRES".**

Descrição

A presente invenção refere-se a um método para a reativação de catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio envelhecido termicamente compreendendo compostos os quais armazenam óxidos de nitrogênio em um material de suporte compreendendo óxido de cério em veículos motores tendo motores de combustão interna operados predominantemente sob condições pobres durante uma operação do veículo.

Os catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio são usados para a remoção de óxidos de nitrogênio presentes no gás de exaustão pobre de motores de queima pobre. Aqui, a ação de purificação é baseada em os óxidos de nitrogênio serem predominantemente armazenados na forma de nitratos pelo material de armazenamento do catalisador de armazenamento em uma fase detector pobre do motor e os nitratos previamente formados serem decompostos e os óxidos de nitrogênio os quais foram liberados de novo serem reagidos com os componentes de redução do gás de exaustão pelo catalisador de armazenamento para a formação de nitrogênio, dióxido de carbono e água em uma fase de operação rica subseqüente do motor. Para as finalidades da presente invenção, os motores de queima pobre incluem motores à gasolina e a diesel, os quais são operados usando-se uma mistura de ar / combustível pobre durante a maior parte de seu tempo de operação e podem ser operados de uma forma neutra de emissão usando-se uma mistura de ar / combustível estequiométrica. Os óxidos de nitrogênio presentes no gás de exaustão destes motores durante as fases pobres compreendem principalmente monóxido de nitrogênio.

O modo de operação de catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio é descrito de forma compreensiva no documento da SAE

SAE 950809. De acordo com isto, os catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio compreendem um material catalisador o qual usualmente é aplicado na forma de um revestimento a um corpo de suporte. O material de catalisador contém um material de armazenamento de óxido de nitrogênio e um componente cataliticamente ativo. O material de armazenamento de óxido de nitrogênio, por sua vez, compreende o componente de armazenamento de óxido de nitrogênio real, o qual foi depositado em uma forma finamente dividida sobre um material de suporte.

Como componentes de armazenamento, é feito uso predominantemente dos óxidos básicos dos metais alcalinos, dos metais alcalino-terrosos e dos metais de terras raras, em particular óxido de estrôncio e óxido de bário, os quais reagem com dióxido de nitrogênio para a formação dos nitratos correspondentes. É sabido que estes materiais estão presentes principalmente na forma de carbonatos e hidróxidos no ar. Estes componentes da mesma forma são adequados para o armazenamento dos óxidos de nitrogênio. Quando uma referência é feita, no contexto da invenção, aos óxidos de armazenamento básicos, os carbonatos e hidróxidos correspondentes também estão incluídos, portanto.

Os materiais de armazenamento adequados para os componentes de armazenamento são óxidos de metal termicamente estáveis, os quais têm uma área superficial alta de mais de 10 m^2/g e tornam possível a deposição de componentes de armazenamento finamente divididos. A presente invenção concerne, em particular, a materiais de armazenamento os quais compreendem materiais de suporte contendo óxido de cério. Estes incluem óxido de cério dopado e, em particular, os óxidos mistos de cério com zircônio.

Como componentes cataliticamente ativos, é feito uso de metais nobres do grupo de platina, os quais geralmente são depositados separadamente dos componentes de armazenamento em um material de suporte em separado. Como um material de suporte para os metais do grupo de platina, é feito uso predominantemente de um óxido de alumínio de área superficial alta ativo, o qual da mesma forma pode conter componentes de dopa-

gem.

A tarefa dos componentes cataliticamente ativos é converter monóxido de carbono e hidrocarbonetos no gás de exaustão pobre em dióxido de carbono e água. Além disso, eles devem oxidar o monóxido de nitrogênio presente no gás de exaustão para dióxido de nitrogênio, de modo que possam reagir com o material de armazenamento básico para a formação de nitratos. Conforme quantidades crescentes de óxidos de nitrogênio são incorporadas no material de armazenamento, a capacidade de armazenamento do material diminui. Uma regeneração do material de armazenamento, portanto, tem que ser realizada de tempos em tempos. Para esta finalidade, o motor é operado usando-se misturas de ar / combustível ricas por um tempo curto. Sob as condições de redução no gás de exaustão rico, os nitratos formados são decompostos em óxidos de nitrogênio e reduzidos para nitrogênio usando-se monóxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos como agentes de redução, água de formação e dióxido de carbono.

Os catalisadores de armazenamento são submetidos a temperaturas altas de gás de exaustão por parte do tempo, durante uma operação, o que pode levar a danos térmicos aos catalisadores. Uma distinção pode ser feita entre dois efeitos de envelhecimento significativos:

- Os componentes de metal nobre cataliticamente ativos estão presentes em uma forma finamente dividida tendo tamanhos de partículas médios na faixa de em torno de 2 a 15 nm nos materiais de óxido do catalisador de armazenamento. Devido ao tamanho de partícula pequeno, as partículas de metal nobre têm uma área superficial alta para interação com os constituintes do gás de exaustão. Particularmente, no caso de um gás de exaustão pobre de motores de queima pobre, um aumento irreversível dos cristalitos de metal nobre, o que está associado a uma redução irreversível na atividade catalítica, é observado com uma temperatura crescente de gás de exaustão.

- Os componentes de armazenamento da mesma forma são submetidos a uma sinterização, o que da mesma forma reduz sua área superficial cataliticamente ativa, em temperaturas altas. Além disso, foi obser-

vado que os componentes de armazenamento depositados sobre materiais de suporte reagem com os materiais de suporte a altas temperaturas para a formação de compostos os quais têm uma capacidade de armazenamento relativamente baixa para óxidos de nitrogênio (veja o Artigo Técnico da SAE 970746 e a EP 0982066 A1). Se, por exemplo, óxido de bário for usado como um componente de armazenamento em um material de suporte contendo óxido de cério, haverá um risco de cerato de bário ($BaCeO_3$) ser formado.

A sinterização das partículas de metal nobre é um processo irreversível. A restauração dos tamanhos originais de cristalito por meio de um tratamento específico não parece ser possível. Por outro lado, a formação de compostos entre componentes de armazenamento e materiais de suporte pode ser revertida de novo, sujeita a pré-requisitos particulares, por meio de um tratamento adequado e a atividade catalítica de um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio pode ser restaurada, pelo menos parcialmente, desta forma, após danos térmicos. Uma vez que o catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio tipicamente é um constituinte de uma unidade de purificação de gás de exaustão fixa, a qual é instalada em um veículo motor e pode ser removida apenas com esforço considerável, é de importância considerável para a utilidade prática de um método de reativação de catalisador que as condições requeridas para uma reativação sejam capazes de serem reguladas durante uma operação de direção e sejam capazes de serem tornadas neutras quanto a uma emissão.

Portanto, é um objetivo da presente invenção prover um método para a reativação de catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio cuja capacidade de armazenamento foi reduzida pela formação de compostos por reação dos componentes de armazenamento com os materiais de suporte como resultado de altas temperaturas, durante uma operação de direção normal de um veículo motor que tem um motor de combustão interna operado predominantemente sob condições pobres. Aqui, também tem que ser assegurado durante as fases de reativação que os valores de limite de emissão aplicáveis sejam largamente seguidos.

Este objetivo é obtido por um método para reativação embutida

de um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio envelhecido termicamente, onde o catalisador de armazenamento compreende compostos de estrôncio ou de bário básicos ou compostos de estrôncio e bário em um material de suporte contendo óxido de cério e adicionalmente contém compostos de estrôncio e/ou de bário com o material de suporte formado pelo envelhecimento térmico. No processo, os compostos de estrôncio e/ou de bário com o material de suporte são decompostos por um tratamento com uma mistura de gás a qual contém dióxido de carbono, opcionalmente água e opcionalmente óxidos de nitrogênio durante uma operação de direção normal de um veículo motor tendo um motor de combustão interna operado predominantemente sob condições pobres. A mistura de gás é gerada pelo motor do veículo, e o índice de ar da mistura de gás durante o processo de decomposição não excede a $\lambda = 1$. Se apropriado, o índice de ar da mistura de gás produzida pelo motor pode ser ajustado pela introdução de um agente de redução diretamente no trem de gás de exaustão a montante do catalisador.

A invenção faz uso antes de tudo das reações de decomposição de cerato de bário em uma atmosfera contendo dióxido de carbono.

Em Appl. Catal. B 63 (2005) 232 – 242, CASAPU et al. declaram que, de acordo com estudos de raios X, $BaCeO_3$ em $Pt/BaCeO_3$-BaO/CeO_2 se decompõe para formar carbonato de bário $BaCO_3$ e óxido de cério após um aquecimento para 950 ºC em uma atmosfera compreendendo 20% em volume de CO_2 em hélio. Mais ainda, eles apresentam estudos termoanalíticos de acordo com os quais as mudanças de peso ocorrem em uma amostra de $Pt/BaCeO_3$-BaO/CeO_2 na faixa de temperatura de 400 ºC a 980 ºC, quando a amostra é aquecida em uma atmosfera compreendendo 20% em volume de CO_2 em hélio e atribuem as mudanças de peso observadas à decomposição do cerato de bário e à reação de óxido de bário com dióxido de carbono. Em um outro lugar na mesma publicação, é declarado que o cerato de bário é decomposto mais lentamente a 300 ºC em uma atmosfera de em torno de 3% de água em hélio, o que é livre de dióxido de nitrogênio do que na presença de dióxido de nitrogênio, embora uma quantidade significativa

de cerato de bário seja dita como sendo decomposta mesmo sem dióxido de nitrogênio após um tempo de reação de 5 horas.

O cerato de bário assim pode ser decomposto na presença de dióxido de carbono em temperaturas acima de 400 ºC. Isto prossegue por um mecanismo de reação em dois estágios de acordo com a equação (1).

$$BaCeO_3 \rightarrow \left.\begin{array}{l} BaO + CeO_2 \\ \downarrow CO_2(g) \\ BaCO_3 \end{array}\right\} \quad (1)$$

Se a mistura de gás adicionalmente contiver vapor de água, a decomposição de cerato de bário começa a 300 ºC, com um mecanismo de reação em dois estágios (2) da mesma fora sendo capaz de ser assumido.

$$BaCeO_3 + H_2O(g) \rightarrow \left.\begin{array}{l} BaO + CeO_2 + H_2O(g) \uparrow \\ \downarrow CO_2(g) \\ BaCO_3 \end{array}\right\} \quad (2)$$

Assim sendo, é vantajoso que o gás de exaustão usado para a reativação contenha não apenas uma alta proporção de dióxido de carbono, mas também quantidades significativas de água. O dióxido de nitrogênio da mesma forma pode estar presente. O gás de exaustão usado para uma reativação preferencialmente contém de 5 a 20% em volume de dióxido de carbono e também de 5 a 15% em volume de vapor de água e a partir de 0 a 5% em volume de dióxido de nitrogênio.

Uma vez que o objetivo da invenção seja reativar um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio, envelhecido termicamente durante uma operação de direção normal, a neutralidade de emissão do veículo tem que ser assegurada durante uma reativação de catalisador também. Isto significa que as concentrações dos componentes de gás de exaustão emitidos a partir do veículo não devem exceder aos valores de limite de emissão prescritos legalmente durante uma reativação do catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio.

A solução inventiva do problema é reativar o catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio pela regulagem de uma relação de ar / combustível para operação do motor, de modo que o gás de exaustão usado

para reativação tenha um índice de ar o qual não exceda a $\lambda = 1$. A preferência é dada para um índice de ar de $\lambda = 1$, onde $\lambda = 1$ significa, para as finalidades do presente texto, que uma mudança oscilante entre um índice de ar ligeiramente mais alto e um ligeiramente mais baixo ocorre de forma tal que um índice de ar médio de $\lambda = 1$ seja mantido. A faixa de índice de ar em que uma oscilação como essa ocorre é de $\lambda = 0,9$ a $\lambda = 1,1$, preferencialmente de $\lambda = 0,95$ a $\lambda = 1,05$ e muito particularmente, de preferência, de $\lambda = 0,98$ a $\lambda = 1,02$, como é costumeiro para operações de um catalisador de três vias.

Uma escolha como essa de operação de motor assegura que a mistura de gás de exaustão produzida e requerida para a reativação contenha quantidades suficientemente grandes de dióxido de carbono e água para uma reativação, quando passada sobre o catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio. Este é particularmente o caso quando uma unidade de purificação de gás de exaustão usada no veículo contém dois conversores de purificação de gás de exaustão, especificamente, um conversor catalítico próximo do motor e um conversor de subestrutura. Ambos os conversores podem conter catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio. Como uma alternativa, o conversor próximo do motor pode conter um catalisador de três vias ou um catalisador de oxidação de diesel e o conversor de subestrutura pode ter um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio. Ambos o catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio usado próximo do motor, o qual, conforme descrito, contém um componente de metal nobre ativo cataliticamente, cuja tarefa é converter monóxido de carbono e hidrocarbonetos em dióxido de carbono e água por meio do oxigênio presente no gás de exaustão, e também o catalisador de três vias ou o catalisador de oxidação de diesel asseguram um aumento na concentração de dióxido de carbono e na concentração de água no gás de exaustão. Uma mistura de gás a qual é bem adequada para a reativação dos catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio assim é tornada disponível e a neutralidade de emissão ao mesmo tempo é garantida.

Os motores de combustão interna modernos operados sob con-

dições pobres com um processo de combustão controlado por jato sob certas condições podem ser operados usando-se uma relação de ar / combustível superestequiométrica e índices de ar de $\lambda > 1$ mesmo em pontos de operação com velocidades de veículo na faixa de 120 a 150 km/h, os quais já estão fora do ciclo de direção europeu. Um modo de operação como esse a princípio é preferido, se economias mais altas de combustível forem para serem obtidas. Contudo, se o catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio tiver perdido parte de sua capacidade de armazenamento, como resultado de um envelhecimento térmico, a penetração de óxidos de nitrogênio tem que ser evitada por uma comutação mais freqüente em relação a uma relação de ar / combustível subestequiométrica (operação rica), com a vantagem de consumo de combustível em relação à operação de ar / combustível estequiométrica sendo perdida em um índice de ar de $\lambda = 1$. Os pontos de operação com uma relação de ar / combustível estequiométrica podem ser utilizados, assim, para a reativação do catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio, sem um consumo de combustível aumentado, se comparado com uma outra operação de um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio termicamente envelhecido, o qual não foi reativado.

Uma vez que um tempo de pelo menos alguns minutos é necessário para a reativação, de acordo com a invenção, do catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio, é vantajoso escolher fases de operação de direção em que o veículo é operado a velocidades acima de 100 km/h por pelo menos uns poucos minutos, para a reativação do catalisador. De acordo com a invenção, uma relação de ar / combustível estequiométrica é regulada e um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio termicamente envelhecido é reativado nesses pontos de operação. Sob estas circunstâncias, as temperaturas de gás de exaustão a partir de 200 ºC até 950 ºC são geradas, e estas são bem adequadas para a reação de decomposição de cerato de bário em uma atmosfera contendo dióxido de carbono. A preferência é dada a temperaturas na faixa de 300 ºC a 700 ºC, muito particularmente, de preferência de 400 ºC a 650 ºC.

A dessulfurização de catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio freqüentemente é realizada em um índice de ar oscilante do gás de exaustão na faixa de $\lambda = 0,8$ a $\lambda = 1,1$. A reativação de um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio termicamente envelhecido também pode ser acoplada a um procedimento de dessulfurização como esse. Contudo, isto não é necessário. As dessulfurizações usualmente são começadas a temperaturas de catalisador acima de 600 ºC. A reativação do catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio termicamente envelhecido, por outro lado, é possível a temperaturas a partir de 200 ºC, e as temperaturas na faixa de 400 ºC a 650 ºC são particularmente preferidas. Pontos de operação mais frios independentes da dessulfurização assim são significativamente mais vantajosas, especialmente uma vez que outros efeitos de envelhecimento térmico, por exemplo, sobre o componente de metal nobre, são evitados a temperaturas mais baixas.

Sob as condições de operação mencionadas, a neutralidade de emissão requerida pode ser assegurada em qualquer momento em que uma unidade de purificação de gás de exaustão, a qual contém um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio em um conversor na posição de subestrutura e em um conversor próximo do motor ou, alternativamente, tem um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio em um conversor na posição de subestrutura e um catalisador de três vias em um conversor próximo do motor, for usada. Ambas as modalidades asseguram que conversões suficientes de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio sejam obtidas em um ponto de operação de motor usando uma mistura de ar / combustível estequiométrica sem uma função de armazenamento de óxido de nitrogênio do catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio a ser reativado ter que ser utilizada.

Em uma modalidade adicional da invenção, a reativação de um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio o qual tem compostos de estrôncio ou de bário básicos ou compostos de estrôncio e de bário sobre um material de suporte contendo óxido de cério e também compostos de estrôncio e/ou de bário com o material de suporte formado por envelheci-

mento térmico pode ser efetuada mesmo com uma mistura de gás tendo um índice de ar $\lambda < 1$, quando temperaturas adequadas de gás de exaustão forem asseguradas. Essas misturas de gás geralmente também contêm quantidades suficientes de dióxido de carbono e possivelmente água. Para garantia da neutralidade de emissão, medidas adicionais podem ser necessárias, uma vez que, caso contrário, há um risco de, em particular, emissões altas de hidrocarboneto residual. Para esta finalidade, uma série de modificações da unidade de gás de exaustão é concebível, por exemplo, um arranjo de um catalisador de oxidação a jusante do catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio a ser reativado, se apropriado em combinação com a introdução de ar secundário entre o catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio e um catalisador de oxidação a jusante. A configuração detalhada de uma unidade de gás de exaustão adicionalmente desenvolvida como essa é dependente da respectiva aplicação e não é o assunto do presente ensinamento técnico.

A invenção é ilustrada abaixo com o auxílio de uns poucos exemplos e figuras. As figuras mostram:

Figura 1: tempos de funcionamento pobre medidos do sistema total como uma função de temperatura a montante do catalisador próximo do motor ("janela de NO_x") no estado termicamente envelhecido (■), após uma reativação a 375 ºC no catalisador de subestrutura (UB) e $\lambda = 1$ (▲) e após uma reativação a 650 ºC no catalisador de subestrutura (UB) e $\lambda = 1$ (○).

Figura 2: conversões observadas do sistema total como uma função da temperatura a montante do catalisador próximo do motor no estado termicamente envelhecido (■), após uma reativação a 375 ºC no catalisador de subestrutura (UB) e $\lambda = 1$ (▲) e após uma reativação a 650 ºC no catalisador de subestrutura (UB) e $\lambda = 1$ (○).

Figura 3: motor de combustão interna com uma unidade de purificação de gás de exaustão de duas correntes a qual, em cada trem de gás de exaustão, contém um conversor de purificação de gás de exaustão próximo do motor e um segundo conversor de purificação de gás de exaustão localizado na região de subestrutura do veículo.

A reativação de catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio termicamente envelhecidos foi examinada em um leito de teste de motor usando-se um motor de queima pobre (motor de 6 cilindros, 3,5 l de capacidade, injeção de gasolina direta). Uma unidade de purificação de gás de exaustão de duas correntes foi usada.

A estrutura desta unidade de purificação de gás de exaustão é mostrada esquematicamente na figura 3. Cada trem da unidade de purificação de gás de exaustão de duas correntes do motor (1) foi equipado com dois alojamentos de conversor, dos quais um estava em uma posição próxima ao motor (2) e o outro estava disposto em um lugar equivalente à posição de subestrutura do veículo (3). Os números de referência (4) e (5), cada um, denotam um trem de gás de exaustão. O número de referência (6) denota esquematicamente os pontos de tomada para o gás de exaustão a ser analisado e, ao mesmo tempo, representa os analisados de gás de exaustão. Os números de referência (7) e (8) denotam silenciosos.

Os conversores no trem de gás de exaustão (4) da unidade de duas correntes foram equipados com catalisadores produzidos em massa. O gás de exaustão deste trem de gás de exaustão não foi examinado. Os catalisadores usados serviram meramente para manutenção de condições de contrapressão de gás de exaustão realistas.

No trem de gás de exaustão (5), os catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio conforme descrito na EP 1317953 A1 foram usados no conversor (2) próximo do motor e também no conversor equivalente (3) na posição de subestrutura. Estes catalisadores contêm, de acordo com a reivindicação 10 do pedido mencionado acima, um material de armazenamento contendo um composto de bário básico como um componente de armazenamento aplicado a um material de suporte de alta área superficial, com base em óxido de cério. A composição do gás de exaustão a ser tratado neste trem da unidade de purificação de gás de exaustão foi analisada por meio de uma instalação de análise de gás de exaustão adequada (6) (AMA 2000; de Pierburg).

Um catalisador tendo um volume de catalisador de 0,82 l foi u-

sado no conversor próximo do motor (2) do trem de gás de exaustão (5). A contagem de célula foi de 93 células por centímetro quadrado. Na região de subestrutura (3), dois catalisadores tendo um volume total de 2 l foram usados, com cada catalisador tendo um volume de 1 l. Estes catalisadores tinham 62 células por centímetro quadrado.

O revestimento catalítico de todos os catalisadores usados nestes estudos correspondeu a uma formulação de catalisador a partir da EP 1317953 A1, a qual desse modo é incorporada como referência com respeito aos detalhes da formulação. O material de armazenamento deste catalisador é óxido de bário em um óxido misto de cério / zircônio (90% em peso de óxido de cério e 10% em peso de óxido de zircônio).

Antes da instalação nos alojamentos de conversor, os catalisadores foram calcinados a 950 ºC em um forno por um período de 12 horas, de modo a se criar um envelhecimento térmico definido dos catalisadores.

Os sistemas de catalisador termicamente envelhecido então foram caracterizados na configuração descrita no leito de teste de motor. Para esta finalidade, o motor foi operado sob condições pobres em várias cargas, de modo que as temperaturas na faixa de 200 a 470 ºC resultassem a montante do catalisador próximo do motor. A emissão de óxido de nitrogênio foi determinada por meio de um sensor de NO_x localizado no trem de gás de exaustão (5) a jusante do catalisador de subestrutura (3). Ao atingir o limite de concentração de óxido de nitrogênio crítico a jusante do catalisador de subestrutura, a fase pobre foi parada e a regeneração de óxido de nitrogênio começou pela comutação por condições de operação ricas. O fim da fase de regeneração foi detectado da mesma forma por meio do sensor de NO_x, quando este indicou uma penetração de agente de regeneração. Os tempos de funcionamento pobre determinados neste método foram plotados como uma função da temperatura do catalisador próximo do motor, de modo a se caracterizar o comportamento de armazenamento de óxido de nitrogênio ("janela de NO_x"; figura 1).

A conversão de hidrocarboneto do sistema de gás de exaustão foi calculada a partir das emissões de hidrocarboneto medidas na emissão

bruta e a jusante do catalisador de subestrutura, de acordo com a fórmula a seguir:

$$\text{Conversão de HC [\%]} = \frac{HC_{\text{emissão bruta}} - HC_{\text{gás de exasutão (5)}}}{HC_{\text{emissão bruta}}} \cdot 100$$

Após a caracterização do sistema de catalisador no estado termicamente envelhecido, uma reativação foi realizada primeiramente pela comutação para uma relação de ar / combustível estequiométrica no ponto de operação mais quente selecionado na "janela de NO_x" e pela comutação para desligado da recirculação do gás de exaustão por uma hora. Isto resultou em temperaturas no catalisador de subestrutura de 375 ºC. Após o fim do tempo de reativação, a recirculação de gás de exaustão foi reinstaurada, o motor foi "regulado de novo" para as condições de operação pobres e a caracterização foi repetida de acordo com a rotina descrita acima.

Uma vez que a decomposição de cerato de bário na presença de dióxido de carbono é realizada de preferência a temperaturas relativamente altas, um experimento de reativação adicional foi realizado imediatamente após a caracterização após a reativação em $\lambda = 1$ e com uma recirculação de gás de exaustão desligada. Um ponto de operação de motor com uma relação de ar / combustível estequiométrica na qual o catalisador de subestrutura foi aquecido para 650 ºC foi escolhido. Após um período de operação de uma hora sob as condições mencionadas, o motor foi comutado de volta para as condições de operação pobres e o procedimento de caracterização descrito acima foi realizado por uma terceira vez.

Os resultados das caracterizações são mostrados nas figuras 1 e 2.

A Figura 1 mostra os tempos de funcionamento pobre medidos do sistema total como uma função da temperatura a montante do catalisador próximo do motor ("janela de NO_x") no estado termicamente envelhecido (■), após uma reativação a 375 ºC no catalisador de subestrutura (UB) e $\lambda = 1$ (▲) e após uma reativação a 650 ºC no catalisador de subestrutura (UB) e $\lambda = 1$ (○). Mesmo a reativação a 375 ºC (UB) levou a um aumento da extensão significativo do tempo de funcionamento pobre em relação à faixa de tempe-

ratura inteira. No ponto de operação de 370 a 380 ºC a montante do catalisador próximo do motor, o que é ótimo para o sistema de catalisador, um melhoramento no tempo de funcionamento pobre de 59 segundos para 130 segundos, isto é, de 120%, foi obtido.

A reativação a 650 ºC (UB) foi capaz de obter apenas um pequeno melhoramento adicional em relação à primeira reativação a 375 ºC (UB). Isto presumivelmente é devido a um efeito quase ótimo ter sido obtido após a primeira reativação.

A Figura 2 mostra as conversões de hidrocarboneto observadas do sistema total como uma função da temperatura a montante do catalisador próximo do motor. Aqui, a curva denotada por (■) mostra o desempenho do sistema total no estado termicamente envelhecido. Após uma reativação a 375 ºC no catalisador de subestrutura (UB) e $\lambda = 1$, a curva de conversão denotada por (▲) é obtida. (○) representa a conversão de hidrocarboneto do sistema total após uma reativação a 650 ºC no catalisador de subestrutura (UB) e $\lambda = 1$. Uma comparação das curvas mostra que a reativação resulta em um melhoramento ligeiro na conversão de hidrocarboneto na faixa de temperatura de 200 a 400 ºC. Contudo, os dados demonstram que, em particular, o procedimento de reativação de acordo com a invenção não leva a danos em locais de metal nobre. Os últimos são de importância crítica para a conversão oxidante de hidrocarbonetos e monóxido de carbono.

Os dados experimentais demonstram que o modo de operação de acordo com a invenção em $\lambda = 1$ em uma faixa de temperatura adequada leva a uma restauração parcial da atividade de catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio termicamente envelhecidos quando os catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio contiverem um composto de bário básico sobre um material de suporte baseado em óxido de cério como o material de armazenamento de óxido de nitrogênio.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a reativação embutida de um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio termicamente envelhecido, o qual compreende compostos de estrôncio ou de bário básicos ou compostos de estrôncio e de bário sobre um material de suporte contendo óxido de cério e, adicionalmente, contém compostos de estrôncio e/ou de bário com o material de suporte formado por envelhecimento térmico e o qual é usado para purificação de gases de exaustão de um veículo motor que tem um motor de queima pobre, onde os compostos de estrôncio e/ou de bário com o material de suporte são decompostos durante uma operação de direção normal pelo tratamento com uma mistura de gás a qual contém dióxido de carbono, opcionalmente vapor de água e opcionalmente óxidos de nitrogênio, e é gerada pelo motor do veículo, com o teor de oxigênio na mistura de gás durante o processo de decomposição não excedendo ao índice de ar $\lambda = 1$.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio é um constituinte de uma unidade de purificação de gás de exaustão em um veículo que tem um motor de queima pobre e a geração da mistura de gás requerida para a atividade do catalisador é realizada em estados de operação do motor de queima pobre tendo temperaturas de gás de exaustão na faixa de 200 ºC a 950 ºC.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, em que uma relação de ar / combustível estequiométrica é regulada no estado de operação do motor de queima pobre usado para a reativação do catalisador, de modo que o gás de exaustão usado para a reativação tenha um índice de ar de $\lambda = 1$ e a duração da reativação seja de pelo menos uns poucos minutos.

4. Método, de acordo com a reivindicação 2, em que uma relação de ar / combustível subestequiométrica é regulada no estado de operação do motor de queima pobre usado para uma reativação do catalisador, de modo que o gás de exaustão usado para a reativação tenha um índice de ar de $\lambda < 1$ e a duração da reativação seja de pelo menos uns poucos minutos.

5. Método, de acordo com a reivindicação 3 ou 4, em que o gás de exaustão usado para a reativação do catalisador contém de 5 a 20% de

dióxido de carbono, de 5 a 15% em volume de vapor de água, de 0 a 5% em volume de dióxido de nitrogênio e essencialmente nitrogênio como resto.

6. Método, de acordo com a reivindicação 3 ou 4, em que a unidade de purificação de gás de exaustão contém pelo menos um conversor catalítico.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, em que a unidade de purificação de gás de exaustão contém pelo menos um conversor catalítico próximo do motor e um catalisador de subestrutura.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, em que ambos os conversores contêm pelo menos um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio.

9. Método, de acordo com a reivindicação 7, em que o conversor próximo do motor contém um catalisador de três vias e o catalisador de subestrutura contém um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio.

10. Método, de acordo com a reivindicação 7, em que o conversor próximo do motor contém um catalisador de oxidação de diesel e o catalisador de subestrutura contém um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio.

11. Método, de acordo com a reivindicação 9 ou 10, em que a temperatura a montante do catalisador de subestrutura é de 300 ºC a 850 ºC.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que um agente de redução é introduzido diretamente no trem de gás de exaustão a montante do primeiro catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio presente na unidade de gás de exaustão, de modo a se ajustar o índice de ar da mistura de gás gerada pelo motor.

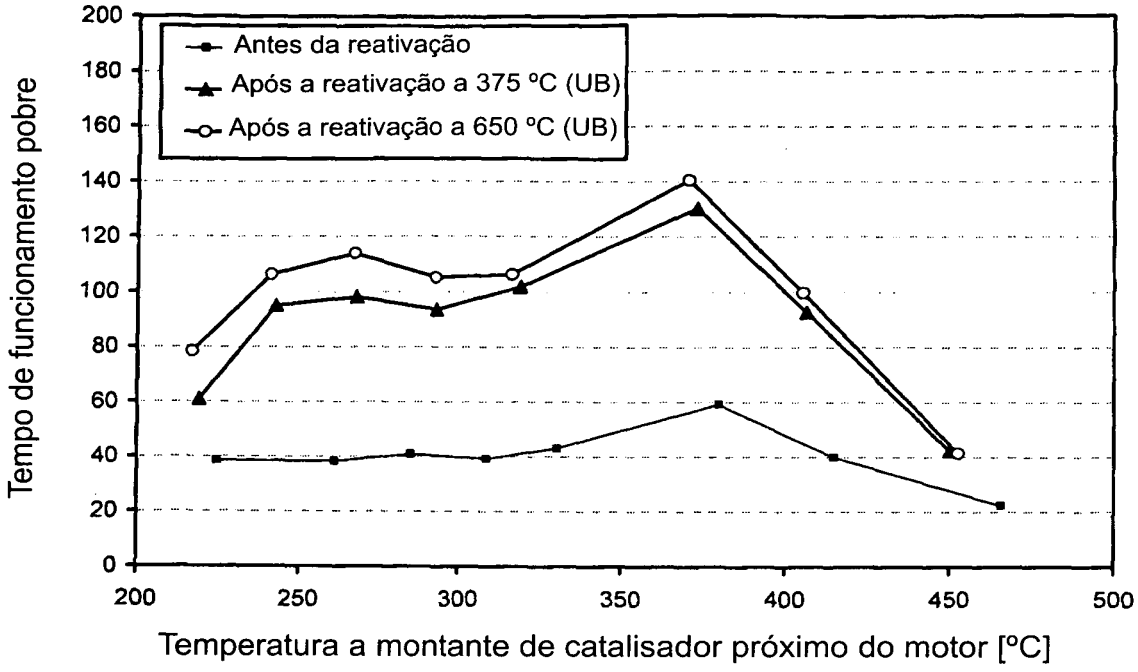

Antes da reativação
Após a reativação a 375 °C (UB)
Após a reativação a 650 °C (UB)
Tempo de funcionamento pobre
Temperatura a montante de catalisador próximo do motor [°C]
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
200
250
300
350
400
450
500

FIG. 1

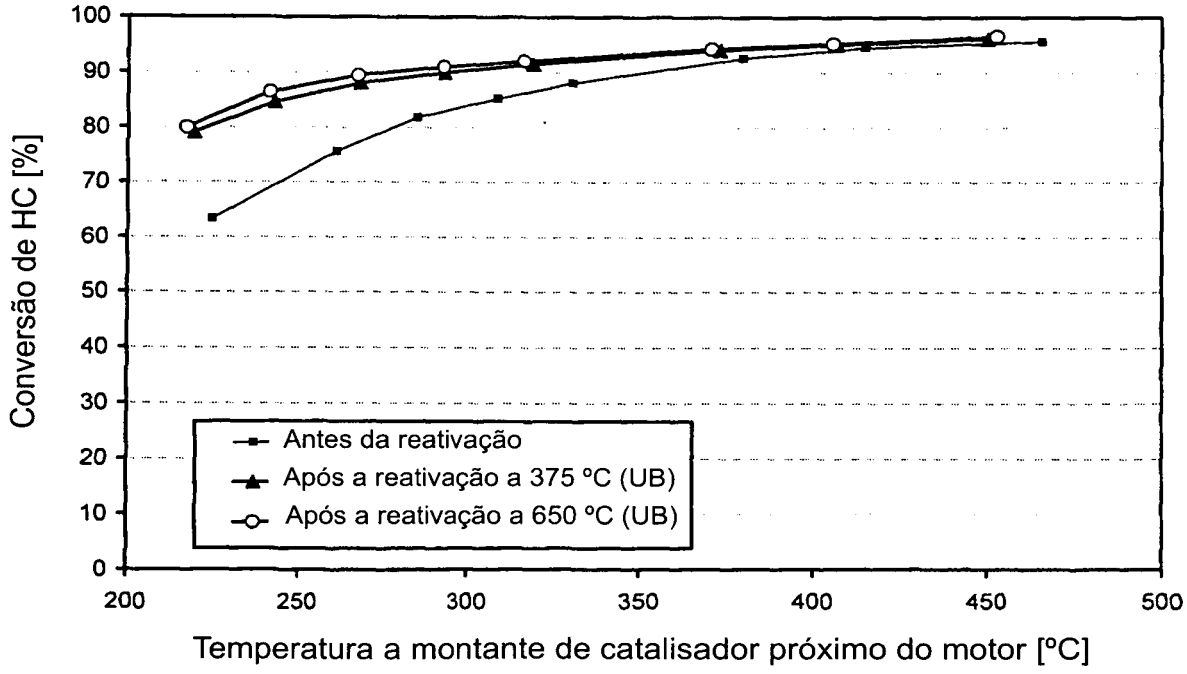

Antes da reativação
Após a reativação a 375 °C (UB)
Após a reativação a 650 °C (UB)
Conversão de HC [%]
Temperatura a montante de catalisador próximo do motor [°C]
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
200
250
300
350
400
450
500

FIG. 2

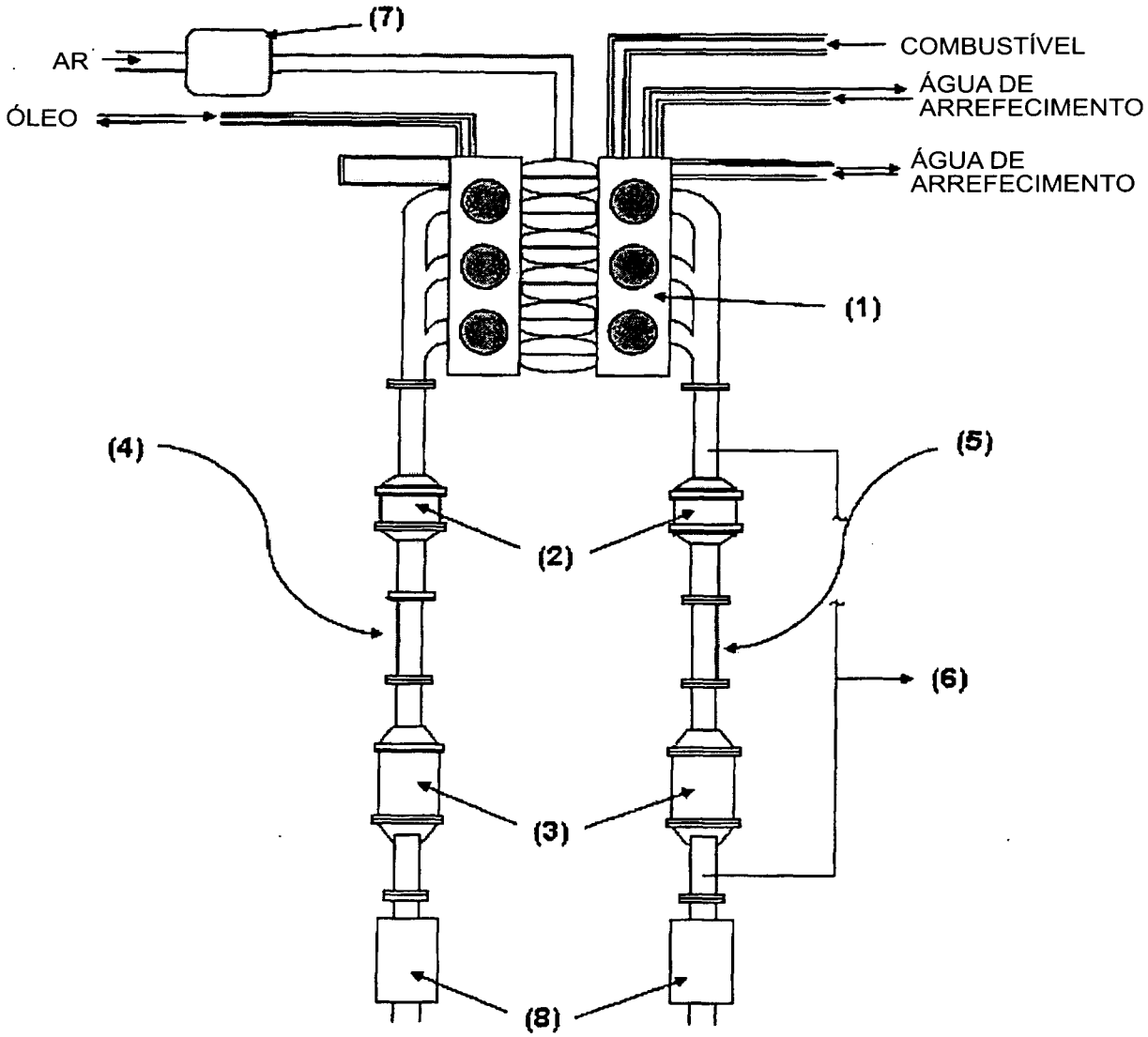

(7)
AR
ÓLEO
COMBUSTÍVEL
ÁGUA DE ARREFECIMENTO
ÁGUA DE ARREFECIMENTO
(1)
(4)
(5)
(2)
(6)
(3)
(8)

FIG. 3

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA REATIVAÇÃO EMBUTIDA DE CATALISADORES DE ARMAZENAMENTO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO ENVELHECIDOS TERMICAMENTE EM VEÍCULOS MOTORES TENDO UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA OPERADO PREDOMINANTEMENTE SOB CONDIÇÕES POBRES".**

Catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio são usados para a remoção dos óxidos de nitrogênio presentes no gás de exaustão pobre de motores de queima pobre. Os catalisadores de armazenamento são termicamente envelhecidos por temperaturas altas. O envelhecimento é devido à sinterização dos componentes de metal nobre cataliticamente ativos do catalisador e à formação de compostos dos componentes de armazenamento com os materiais de suporte. De acordo com a invenção, a formação de compostos dos materiais de armazenamento pode ser largamente revertida pelo tratamento do material de armazenamento com uma mistura de gás contendo dióxido de carbono, opcionalmente vapor de água e opcionalmente óxidos de nitrogênio a temperaturas na faixa de 200 ºC a 950 ºC, preferencialmente de 300 ºC a 700 ºC. A reativação pode ser realizada sob condições de emissão neutra diretamente no veículo durante uma operação de direção pela regulagem das condições adequadas de gás de exaustão e pela regulagem da relação ar / combustível.