



DESCRIÇÃO

“Tratamento de emissões gasosas”

O presente invento refere-se ao tratamento de emissões gasosas e, em particular, à diminuição da emissão de óxidos de azoto (HC para gasolina) vindos dos escapes dos motores de combustão interna.

Um dos maiores problemas associados com o desenvolvimento e a utilização de motores de combustão interna é as emissões perigosas do escape destes motores. Dois dos materiais mais deletérios, particularmente no caso dos motores diesel, são a matéria em partículas (principalmente o carbono) e os óxidos de azoto (NO_x). São também produzidos níveis excessivos de NO_x pelos motores de ignição por faísca, que trabalham no que é conhecido por modo de “queima pobre” em que a relação ar/combustível é superior à necessária para a combustão estequiométrica. Regulamentos de controlo de emissões cada vez mais severos estão a obrigar os fabricantes de motores de combustão interna e veículos a encontrarem maneiras mais eficazes de eliminar estes materiais especialmente nas emissões de escape dos motores de combustão interna. Infelizmente, na prática, verifica-se que as técnicas que melhoram a situação em relação a um dos componentes anteriores das emissões de escape do motor de combustão interna tendem a piorar a situação em relação ao outro. Mesmo assim, tem sido investigada uma diversidade de sistemas para reterem as emissões de partículas vindas dos escapes do motor de combustão interna, particularmente em relação a tornar estes dispositivos de retenção da emissão de partículas capazes de serem regenerados, quando ficam saturados com o material em partículas.

Exemplos destes filtros de partículas de escapes de diesel podem ser encontrados no pedido de patente europeia EP 0 010 384; nas patentes US 4.505.107; 4.485.622; 4.427.418; e 4.276.066; EP 0 244 061; EP 0 112 634 e EP 0 132 166.

Em todos os casos acima mencionados, a matéria em partículas é removida dos gases de escape de diesel por retenção física simples da matéria em



partículas nos interstícios de um corpo de filtro poroso, habitualmente cerâmico, que é depois regenerado aquecendo o corpo de filtro até uma temperatura em que as partículas retidas do escape de diesel são queimadas. Em muitos casos o corpo de filtro é monolítico, embora EP 0 010 384 mencione o uso de contas cerâmicas, malhas de arame ou mesmo crivos metálicos. A patente US 4.427.418 descreve o uso de arame revestido por cerâmica ou fibras cerâmicas.

Num contexto mais amplo também é conhecida a precipitação de matéria em partículas carregada por forças electrostáticas. Contudo, neste caso, a precipitação habitualmente tem lugar sobre grandes eléctrodos planos ou crivos metálicos.

A patente GB 2.274.412 descreve um processo e um aparelho para remoção de partículas e outros poluentes dos gases de escape de motores de combustão interna, em que os gases de escape são passados através de um leito de grãos carregados de material, de preferência, ferro-eléctrico, que têm uma constante dieléctrica elevada. Para além da remoção de partículas por oxidação, especialmente por oxidação assistida por descarga eléctrica, é descrita a redução de gases de NO_x a azoto, por meio do uso de grãos, adaptados para catalisar a redução de NO_x .

Também, as patentes US 3.983.021, 5.147.516 e 5.284.556 descrevem a redução catalítica de óxidos de azoto. Contudo, o documento US 3.983.021 refere-se exclusivamente à redução de NO a N numa descarga brilhante silenciosa cuja temperatura é mantida abaixo de um valor, ao qual não se dá a oxidação de N ou NO em óxidos de azoto superiores. Não se menciona qualquer remoção simultânea dos hidrocarbonetos.

Embora os denominados corpos de contacto sejam usados no processo do documento US 3.983.021 e alguns dos descritos possam ter algumas propriedades catalíticas, a catálise não parece ser uma característica necessária do processo do documento US 3.983.021. Outras propriedades de superfície, tal como a adsorção sobre materiais de grande área superficial são a base do processo de US 3.983.021.



A patente US 5.147.516 faz referência ao uso de catalisadores para remover NO_x mas os materiais catalíticos envolvidos são definidos muito especialmente como sendo tolerantes quanto a enxofre e derivando a sua actividade catalítica da sua forma em vez das suas propriedades de superfície.

São também definidas muito apertadamente as suas condições de operação. Não se faz menção específica do tipo, se existe, da descarga eléctrica envolvida. Tudo o que é descrito é que a remoção de NO_x depende das interacções electrão-molécula, facilitadas pela estrutura dos materiais de "coroa catalíticos" e não as interacções intermoleculares envolvidas no presente invento. Não há menção da remoção simultânea dos hidrocarbonetos das correntes gasosas, que são tratadas pelo invento de US 5.147.516.

A patente US 5.284.556 descreve a remoção de hidrocarbonetos das emissões de escape de motores de combustão interna. Contudo, o processo envolvido é puramente um processo de dissociação numa descarga eléctrica do tipo denominado "silenciosa", isto é, uma descarga que se dá entre dois eléctrodos dos quais, pelo menos, um está isolado. O dispositivo descrito é uma câmara de descarga aberta e não um dispositivo de leito compacto. É feita menção do possível depósito de um catalisador de NO_x num dos eléctrodos.

A patente US 5.609.736 descreve um reactor de leito de grãos, no qual os grãos do leito do reactor incorporam um catalisador ou estão misturados com grãos separados (mais pequenos) de um material que é catalisador da ruptura de compostos orgânicos voláteis. Os catalisadores também são escolhidos tendo em vista reduzir a produção de monóxido de carbono como subproduto da ruptura dos compostos orgânicos voláteis. O único composto orgânico volátil de que trata o texto da especificação é o tetracloreto de carbono. Em parte alguma da patente US 5.609.736 existe qualquer processo demonstrado para o tratamento do azoto ou dos seus compostos.

A patente US 5.149.511 descreve um sistema para reduzir as emissões de NO_x dos gases de escape ricos em oxigénio dos motores de combustão interna, no qual os compostos orgânicos leves parcialmente oxigenados, tais como álcoois,



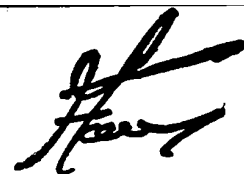
aldeídos, cetonas e éteres, são injectados nos gases de escape que são depois passados sobre um leito de um zeólito ZSM5 e depois sobre um leito de um catalisador oxidante, tal como alumina dopada com Pt ou 1% de Pd/10% de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Embora o composto orgânico parcialmente oxigenado seja descrito como redutor, presumivelmente em combinação com o catalisador de zeólito, nenhuma informação é dada quanto à química envolvida, nem é dada qualquer explicação sobre o papel do catalisador de oxidação e nem porque deve estar a jusante do andar de redução. Além disso, nenhuma melhoria com plasma está envolvida e parece que a única energia admitida é a energia térmica dos gases de escape.

US 5.711.147, publicado depois da data de prioridade deste pedido, descreve um reactor catalítico assistido por plasma para reduzir a emissão, pelos motores de combustão interna, de NO_x e, possivelmente, partículas carbonosas. O sistema destina-se a ser usado com gases de escape ricos em oxigénio, vindos de motores diesel e de motores de ignição por faísca de queima pobre.

No sistema descrito um hidrocarboneto tal como gasóleo é cindido em hidrocarbonetos mais simples por uma descarga de coroa e misturado com os gases de escape ricos em oxigénio dos quais deve ser removido o NO_x . Os hidrocarbonetos e os gases de escape misturados são depois passados através de outra região de descarga de coroa, que pode incluir contos de sílica, como retenção para as partículas. Nesta região, o NO_x é oxidado para dar NO_2 . O NO_2 mais o excesso de hidrocarbonetos por um leito são passados através de um leito de um catalisador, que actua para reduzir o NO_2 a O_2 e N_2 e para oxidar os hidrocarbonetos para dar CO_2 e H_2O . Nenhum plasma está envolvido. O efluente do leito de catalisador é passado através de um segundo leito de um catalisador oxidante, que oxida os hidrocarbonetos remanescentes para CO_2 e H_2O .

O uso das descargas de coroa como fonte do plasma tem a desvantagem de que estas descargas só podem ser satisfatoriamente estabelecidas com distâncias limitadas entre os eléctrodos de descarga, de modo que as dimensões das regiões de processamento de plasma e, portanto, o percurso dos gases de



escape ficam correspondentemente limitados. Podem ser usadas fontes pulsadas de coroa para vencer algumas das desvantagens, mas do ponto de vista prático são inibidas pelo custo, complexidade, duração e emissões electromagnéticas associadas ao impulso curto e fontes de alimentação de energia de alta tensão. A redução real do NO_2 e oxidação de hidrocarbonetos têm lugar sem o auxílio de plasmas.

A patente US 5.715.677 publicada depois da data de prioridade deste pedido descreve um sistema para diminuir NO_x e as emissões de partículas dos escapes de diesel utilizando leitos absorventes regenerados por plasma.

São usados dois leitos, um dos quais absorve NO_x e partículas e outro dos quais reduz o NO_x e oxida partículas carbonosas, utilizando um plasma em combinação com as propriedades catalíticas dos leitos absorvedores. Os leitos são usados alternadamente.

No entanto, o plasma parece ser usado apenas para aquecer o leito de catalisador até uma temperatura da ordem de 300 a 900°C e não desempenha qualquer papel na decomposição real do NO_x e na oxidação das partículas carbonosas.

O pedido de PCT WO98/09699, publicado depois da data de prioridade deste pedido, incorpora a matéria reivindicada do pedido que resultou na patente US 5.711.147. Esta descreve uma outra disposição em que gases de escape ricos em oxigénio são passados através de um leito de catalisador oxidante, tal como alumina dopada com Pt no qual o NO_x nos gases de escape é oxidado para dar NO_2 , os hidrocarbonetos são misturados com o efluente do dispositivo oxidante e a mistura é passada através de um leito de um agente redutor tal como γ -alumina, no qual o NO_2 e os hidrocarbonetos são reduzidos para N_2 , CO_2 e H_2O .

Nenhuma melhoria com plasma das acções dos catalisadores está envolvida nesta disposição.



O pedido japonês publicado J06-106025 descreve um sistema para a remoção de óxidos de azoto das emissões de escape dos motores de combustão interna, no qual hidrocarbonetos não queimados nos gases de escape são submetidos a uma descarga de gás num leito permeável aos gases de material catalítico e parece activar o material catalítico para catalisar a redução de NO_x nos gases de escape para azoto. Também aí está descrita a injeção de um hidrocarboneto na corrente de gases de escape para assegurar a presença de hidrocarbonetos suficientes para activarem o material catalítico. Os materiais activos cataliticamente apropriados mencionados são CO_3O_4 , Fe_2O_3 , CuO , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Y_2O_3 , MgO , Pt/SiO_2 , SO_4/TiO_2 , SO_4/ZrO_2 , AlPO_4 , $\text{NiSO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{ZnCo}_2/\text{SiO}_2$, e as mordenitas conhecidas como H-ZSM-5, H-Y H-Mordenita, Na ZSM-5 e Cu ZSM-5.

Os sistemas reactores descritos incluem uma disposição, na qual os gases de escape são passados através de leitos de material cataliticamente activo em sequência, mas deve-se notar que isto é feito para conseguir uma profundidade total eficaz do material activo, porque os materiais acima referidos têm constantes dieléctricas relativamente baixas e, portanto, não podem sustentar um plasma numa profundidade prolongada. Não há qualquer indicação do uso de materiais diferentes na sequência de leitos de material activo, para desempenharem diferentes funções.

A especificação alemã DE 195 10 804A descreve um sistema para remoção de óxidos de azoto dos gases de escape ricos em oxigénio, vindos de motores de combustão interna, no qual é injectado um agente redutor numa corrente de gases de escape e é gerado um plasma na combinação antes da sua exposição a um catalisador cuja acção é aumentada, reduzindo os radicais criados no plasma.

Os exemplos descritos de agentes redutores são: azoto ou seus compostos tais como amónia, hidrazina, ácido ciânico, hidrocarbonetos ou hidrogénio. Os exemplos descritos de catalisadores apropriados são zeólitos dopados com cobre ou ferro, alumina dopada com platina, titânia, lantanetos ou suas misturas e misturas dopadas dos óxidos de tungsténio, crómio ou vanádio.



Deve-se notar que o plasma é gerado directamente nos gases de escape e agente redutor combinados, sem a presença de qualquer agente que facilite a excitação e a activação do agente redutor.

Um artigo "Selective Catalytic Reduction of NO_x with N-Free Reductants" de M. Shelef, publicado em Chem Rev. 1995, págs. 209-225, é uma revista compreensiva do uso de zeólitos, em particular, em associação com hidrocarbonetos para redução do teor de NO_x dos gases de escape dos motores de combustão interna. São mencionados outros catalisadores, mas não tratados compreensivamente. O artigo refere-se exclusivamente à catálise não assistida por plasma e é de natureza académica, não descrevendo sistemas práticos.

Embora muitos materiais e composições candidatas tenham sido sugeridas para a catálise fraca de NO_x em aplicações a veículos com motor de combustão interna, a família geolítica de materiais é considerada como oferecendo a melhor oportunidade para o desenvolvimento de um sistema comercial. Os zeólitos sintéticos são geralmente materiais cristalinos de alumino-silicato com grande área superficial e uma porosidade bem definida. Foram propostos vários mecanismos para a actividade dos zeólitos, mas actualmente não é evidente que qualquer mecanismo único seja responsável pela mesma. Os mecanismos que se julgam cooperar incluem mas não se limitam a: decomposição de NO, reacções de hidrocarboneto parcialmente oxidado com NO, formação e decomposição de espécies de azoto orgânico e reacções bifuncionais, que envolvem hidrocarbonetos activados com NO_2 . Uma análise mais detalhada sugere possíveis intervenções de radicais livres nestes processos. A importância relativa de diferentes mecanismos parece variar com muitos factores que incluem mas não se limitam ao zeólito, ao metal ou metais permutados, ao nível da permuta, à temperatura e à composição do gás que contém o NO_x a ser reduzido. Embora o mecanismo exacto possa não ser compreendido em pormenor para um dado sistema é a estrutura e a actividade superficial dos zeólitos que lhes permite catalisar as reacções fracas de NO_x .

Um dos factores mais significativos que limita a utilização comercial de zeólitos em catalisadores de NO_x fraco de veículos a motor de combustão interna tem sido a sua limitada estabilidade hidrotérmica. Os zeólitos baixam de



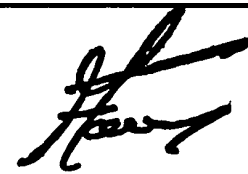
rendimento e degradam-se irreversivelmente a temperaturas que seriam necessárias em muitas aplicações para veículos. Os mecanismos para a perda de estabilidade também não são completamente claros e dependem do metal permutado no zeólito. Estudos sugerem que o ZSM-5 dopado com Cu, um dos zeólitos mais activos, degrada-se a temperaturas mais elevadas por sinterização e ou decomposição e remoção de alumínio da rede cristalina.

Recentemente provou-se que a introdução de ferro na estrutura do zeólito aumenta significativamente a estabilidade hidrotérmica do material. Embora a compreensão do mecanismo para a estabilidade melhorada não seja definitiva sugeriu-se que está ligada à remoção de certos pontos cataliticamente activos no zeólito, especialmente os pontos de ácido de Bronsted.

A fim de ter utilidade prática na aplicação num catalisador para veículos, o zeólito estabilizado hidrotermicamente tem de ter actividade e selectividade elevadas para a redução de NO_x para N_2 , visto que isto resulta numa velocidade espacial elevada e num pequeno tamanho de bloco para o catalisador.

Um plasma não térmico, tal como está descrito na patente GB 2.274.412 e, em particular, como aqui descrito, pode ser trabalhado para produzir muitas das espécies activas que estão implicadas na catálise fraca de NO_x sobre zeólitos, descritas anteriormente. Em particular, os hidrocarbonetos podem ser activados bem como parcialmente oxigenados e o NO pode ser convertido em NO_2 , todas as funções que foram propostas para ocorrerem em pontos activos do zeólito e até agora potencialmente inibidas nos zeólitos estabilizados hidrotermicamente.

Com base nestas observações e na compreensão corrente da estrutura dos zeólitos hidrotermicamente estáveis, em particular, a correspondente remoção de pontos cataliticamente activos, é uma apreciação sobre a qual o presente invento se baseia que a interacção sinérgica de um plasma e um catalisador é a chave da realização de um sistema de pós-tratamento fraco de NO_x comercialmente viável para aplicações em veículos a motor de combustão interna.



Pelo exposto pode-se ver que existem muitas maneiras para resolver o problema de reduzir a quantidade de óxidos de azoto emitidos pelos motores de combustão interna e que um certo número destes processos envolve a adição de agentes redutores aos gases de escape.

O presente invento parece proporcionar uma maneira diferente de resolver o problema ainda importante de como reduzir a quantidade de óxidos de azoto emitidos pelo sempre crescente número de motores de combustão interna em uso.

Um objecto do presente invento é proporcionar um processo aperfeiçoado para a remoção de partículas carbonosas e óxidos de azoto dos gases de escape emitidos pelos motores de combustão interna.

De acordo com o presente invento é proporcionado um processo de tratamento de um meio gasoso que inclui óxidos de azoto, de modo a remover do mesmo os óxidos de azoto, caracterizado por incluir as operações de activação oxidante de um hidrocarboneto gasoso, pela geração de uma descarga eléctrica no hidrocarboneto gasoso na presença de um primeiro material permeável aos gases, adaptado de modo a ter propriedades oxidantes na presença de um plasma não térmico, e pelo contacto de uma combinação do hidrocarboneto activado e do meio gasoso com um segundo material, adaptado de modo a, na presença do hidrocarboneto activado, catalisar a redução dos óxidos de azoto no meio gasoso para azoto.

Por hidrocarboneto activado por plasma pretende-se significar um hidrocarboneto cuja actividade foi melhorada num plasma, por exemplo, por oxidação parcial, formação de radicais livres e/ou absorção de energia (por exemplo, modos vibratórios ou rotativos).

Também de acordo com o presente invento é proporcionado um sistema reactor para o tratamento assistido por plasma de um meio gasoso para remover os óxidos de azoto do mesmo, caracterizado por incluir um corpo permeável aos gases, que inclui um primeiro material, adaptado de modo a, na presença de um plasma não térmico, activar de maneira oxidante um hidrocarboneto gasoso que



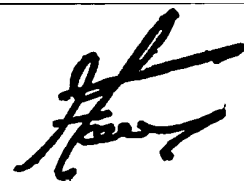
passa pelo mesmo, um corpo permeável aos gases que inclui um segundo material adaptado de modo a, na presença de um hidrocarboneto activado de maneira oxidante, catalisar a redução para azoto dos óxidos de azoto, contidos no meio gasoso, e meios para aplicação ao primeiro material de um potencial suficiente para excitar uma descarga eléctrica num hidrocarboneto gasoso que passa através do corpo do primeiro material.

Exemplos de materiais activos apropriados para os reactores são as aluminas conhecidas por Alcoa LD-350, Catal Industrial CT-350, Materiais Extrudidos Ocos Condea, DYPAC, T-60 Alumina, Cordierite, α , χ e γ Aluminas e Aluminas que contêm misturas destas fases (incluindo aluminas tabulares, fundidas e activadas), DYPAC dopada com Cu, contas de vidro, Fecralloy, geles de sílica e outros materiais absorvedores de água, espumas graduadas P2 e espumas Puremet, ferro-eléctricos, dieléctricos, cerâmicas, sílicas e polímeros. Estes materiais podem ser revestidos com diversos forros de lavagem, incluindo zeólitos, revestimentos de V_2O_5 , V_2O_5/Pt e um revestimento derivado de uma dispersão aquosa de pó de alumina hidrolisado à chama. Está também abrangido o uso de catalisadores do estado actual da técnica dos catalisadores utilizados pela indústria automóvel nas formas monolítica, granular ou espuma. Os materiais preferidos para o elemento activo são os zeólitos, especialmente os zeólitos que contêm ferro, cobalto ou cobre com ou sem catiões adicionais de promoção catalítica tais como cério e lantano.

Os materiais com um efeito fotocatalítico como o dióxido de titânio, alguns ou todos na forma de anatase; ou o dióxido de cério são apropriados visto que são activados pela luz de ultravioletas gerada na descarga eléctrica.

A forma do material activo, é convenientemente tal que proporciona uma grande área superficial exposta para maximizar os pontos de reacção disponíveis por unidade de volume para o gás que passa através do reactor. O material activo pode ter porosidade aberta de modo que seja por si mesmo permeável aos gases.

Estes materiais podem ser úteis nas seguintes formas ou como revestimentos de lavagem aplicados das seguintes formas: contas, espumas,



monolitos em favo de mel, extrudidos de óxidos simples ou misturados, arames, lâs de arame, tecidos, bobinas, folhas coladas ou comprimidas, discos e rolos. Os favos de mel podem ser usados com uma diversidade de geometrias incluindo uma da cordierite, na qual os seus canais são abertos e fechados alternadamente de modo que os gases de escape da combustão passam através das paredes porosas do favo de mel. Para facilitar a produção e para duração, pode ser usado o alumínio metálico munido, por meio de anodização, de uma camada superficial de alumina.

O leito do reactor pode ser feito com uma mistura de materiais, tendo um deles uma constante dieléctrica elevada e sendo, de preferência, ferro-eléctrico, e sendo o outro, embora também dieléctrico, escolhido pela sua actividade catalítica em relação a redução de óxidos de azoto.

Numa disposição, a câmara do reactor tem duas secções numa das quais estão os grãos de um material ferro-eléctrico que tem uma constante dieléctrica elevada e na outra das quais está o material activo, adaptado de modo a catalisar a redução dos óxidos de azoto dos gases de escape para azoto, sendo a disposição, tal que os gases de escape passam através dos grãos de material ferro-eléctrico antes de passarem pelo material activo.

O invento vai agora ser descrito, a título de exemplo, em referência aos desenhos anexos, nos quais:

a Fig. 1 mostra esquematicamente um corte transversal de uma concretização do invento, na qual os gases de escape vindos de um motor de combustão interna são dispostos de modo a escoarem-se axialmente através de um leito de material cataliticamente activo permeável aos gases;

as Figs. 2 (a) a (c) mostram esquematicamente diferentes disposições do material cataliticamente activo que concretiza o invento;

a Fig. 3 mostra esquematicamente uma segunda concretização do invento;



a Fig. 4 mostra esquematicamente uma terceira concretização do invento, na qual os gases de escape são dispostos de modo a escoarem-se radialmente através de um leito de material cataliticamente activo;

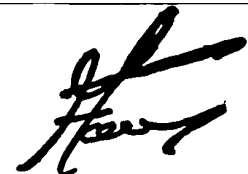
a Fig. 5 mostra esquematicamente uma segunda forma de reactor de escoamento radial que concretiza o invento;

a Fig. 6 mostra como a concentração de monóxido de carbono e NO_x no efluente de um reactor, de acordo com o invento, que tem um leito reactor que inclui uma mistura de grãos de titanato de bário e zircónia, varia com a percentagem de zircónia na mistura; e

a Fig. 7 mostra como a concentração de monóxido de carbono e NO_x no efluente de um reactor, de acordo com o invento, que tem um leito reactor que inclui uma mistura de grãos de titanato de bário e titânia varia com a percentagem de titânia na mistura;

as Figs. 8a, 8b e 8c mostram esquemas conceptuais de escoamento de concretizações do invento, em que são adicionados hidrocarbonetos adicionais aos gases de escape de motores de combustão interna.

Com referência à Fig. 1, um reactor de plasma 1, para partículas e outros produtos de combustão e para simultaneamente controlar ou remover NO_x do escape de um motor de combustão interna, é constituído por uma câmara 2, feita de um material refractário isolador, na qual estão duas grelhas metálicas 3 e 4, respectivamente. Entre as grelhas 3 e 4 está um leito reactor 5, compactado de modo solto, de um material reagente em partículas, o qual, na presença de um campo eléctrico, o qual é suficiente para estabelecer um plasma num gás de escape de um motor de combustão interna que se escoar através do leito reactor 5 do reactor 1, é capaz de causar a redução dos óxidos de azoto no gás de escape para azoto. As grelhas 3 e 4 estão ligadas a uma fonte de alimentação de CA 6 capaz de carregar o material em partículas do leito reactor 5 até um potencial suficiente para excitar os gases de escape até um estado de plasma. Entre cada uma das grelhas 3 e 4 e as paredes de extremidade adjacentes 7, da câmara 2 do



reactor, encontra-se uns limitadores cónicos 8 do escoamento dos gases. Também estes são feitos de um material isolador. As ponteiros 9, que fazem parte das paredes de extremidade 7 da câmara do reactor 1, permitem à mesma ser ligada a um sistema de escape de um motor de combustão interna, não estando qualquer destes mostrado na Fig. 1.

Os materiais adequados para o leito reactor 5 de material em partículas são contas de γ -alumina e/ou sílica quer simples quer dopadas com metais alcalinos, alcalino-terrosos ou metais com propriedades catalíticas tais como os metais de transição e nobres. Também podem ser usados zeólitos, em particular, quando contêm ferro, cobre ou cobalto com ou sem catiões adicionais promotores de catalisador tais como cério ou lantano e grãos de materiais à base de sílica/alumina e zeólitos são eficazes na forma de contas. Os grãos de zeólito também são eficazes com a forma de tubos curtos.

Os potenciais adequados são da ordem de dezenas de quilovolt.

Em uso, o elevado potencial aplicado através dos eléctrodos 4 e 3 é tal que excita um plasma não térmico nos gases de escape nos interstícios entre os grãos 5. Um potencial conveniente para esta finalidade é um potencial de cerca de 10 kV a 30 kV, que pode ser um potencial contínuo pulsado regularmente ou um potencial alterno continuamente variado, ou pode ser um potencial contínuo interrompido continuamente.

A titânia na fase atanase é apropriada para a remoção do carbono em partículas e óxidos de azoto dos gases de escape de motores diesel e outros motores de combustão interna, porque a titânia em atanase tem propriedades fotocatalíticas na presença de radiação ultravioleta e tal radiação é gerada pelas descargas de plasma dentro dos interstícios dos leitos reactores dos reactores, como os que foram descritos. A radiação ultravioleta excita os electrões desde a valência até à banda de condução do átomo de titânio. Desta excitação resulta a formação de orifícios nas posições da rede cristalina dos átomos de titânio e electrões livres. Os electrões livres provocam a ocorrência de reacções de redução e os orifícios provocam a ocorrência de reacções de redução, as quais facilitam



tanto a remoção de produtos de combustão carbonosos como do azoto dos gases de escape dos motores de combustão interna.

Em particular, são apropriados, para serem usados com a finalidade anterior, os grãos de titânia na fase atanase fabricados pela Norton Chemical Process Products Corporation e comercializados com o seu número de código XT 25376. Estes grãos contêm 99% em peso de titânia e 0,1% em peso de SO_4 . Estes grãos têm uma área superficial nominal de $139 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, um diâmetro médio de poro de 16 nm, um volume total de poro de $0,38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, e uma densidade de $0,836 \text{ gcm}^{-3}$. Este material tem a propriedade de não absorver água na fase de vapor, o que é vantajoso em relação ao tratamento dos gases de escape de motores de combustão interna.

Na fase rutilo estruturada, a permissividade ϵ da titânia é anisotrópica e superior à permissividade das fases titânia isotrópicas (isto é, fases que não contêm fases rutilo estruturadas). Esta titânia isotrópica tem uma permissividade da ordem de 15, enquanto que para as fases rutilo estruturas os valores referidos são $\epsilon_{11} = 36$, $\epsilon_{22} = 86$ e $\epsilon_{23} = 170$ para medição a 300 K e $10^4 - 10^6 \text{ Hz}$. A permissividade elevada é benéfica para gerar um plasma não térmico e, assim, se a fase rutilo estruturada está presente pode ser previsto um comportamento melhorado.

Algumas formas de zircónia têm também propriedades catalíticas para a redução dos óxidos de azoto. Uma destas formas de zircónia é a fabricada pela Norton Chemical Process Products Corporation e comercializada com o seu código de produto XZ 16052. Na forma de grãos este material tem uma área superficial de $95 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, um volume de poro de $0,31 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e uma densidade de $1,17 \text{ gcm}^{-3}$. Esta forma de zircónia tem a propriedade de não absorver água na fase de vapor. Tem também uma estrutura de poro bimodal com os respectivos diâmetros de poro agrupados em cerca de 40 nm e 8 nm.

Além disso, quando os grãos de zircónia nesta forma são misturados no leito reactor permeável aos gases com grãos de titânia em anatase há uma melhoria simbiótica de comportamento no tratamento dos gases de escape do motor de combustão interna em relação ao comportamento da zircónia ou da titânia em



anatase quando isolados. Para esta finalidade é conveniente proporcionar partes iguais em volume de titânia e de zircónia na mistura.

O leito reactor permeável aos gases não se limita a um único bloco ou forma de substrato. O leito reactor pode ter a forma de um leito granular graduado ou de uma espuma de porosidade graduada. Por exemplo, o lado de entrada da espuma pode ter um tamanho de poro relativamente grande que vai diminuindo ao longo do comprimento do leito, como mostra a Fig. 2(a). Isto ajuda a reduzir o depósito assimétrico de fuligem, visto que a fuligem penetra mais fundo e mais uniformemente dentro do substrato, reduzindo a possibilidade de degradação da uniformidade da distribuição do campo eléctrico entre os eléctrodos.

O leito permeável aos gases pode ter uma estrutura mista, por exemplo, uma secção de espuma 21, seguida de uma secção de favos 22, como mostra a Fig. 2(b), de preferência, dispostas de modo que os gases de escape atinjam primeiramente a região de espuma 21, o que tem por efeito dispersar o escoamento de escape. A região de espuma 21 do leito actua então simultaneamente como um redutor de emissões e um distribuidor do escoamento, enviando o gás uniformemente através da secção de favos 22.

Tem sido observada uma absorção de água significativa com alguns dos materiais de leito para o leito de material activo e isto tem de ser tido em conta nos critérios de escolha. Uma solução pode ser sangrar ar para dentro da corrente gasosa o que podia diluir os gases de escape e pode depois ajudar a impedir a acumulação de fuligem e a absorção de água.

Alternativamente, pode-se ter um leito misto, que é constituído por camadas de gel de sílica 21 (ou de carvão activado ou qualquer material apropriado com capacidade para secar o gás) a montante do material activo como mostra a Fig. 2(c). Se o gás de escape é passado através do leito de secagem, primeiramente, no arranque a frio, a água é retirada do gás de escape permitindo que o material activo trate gás seco. À medida que o gás de escape aquece um comutador térmico (não representado) interrompe, reorientando o escoamento através somente do material activo, onde tem lugar a redução do material em partículas e



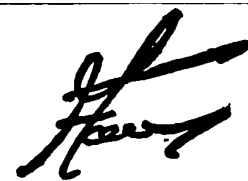
do NO_x . O calor dos gases de escape pode ser utilizado recondicionar o leito absorvedor da água de modo que, quando a temperatura baixa ou a água se torna um problema, a corrente de gases de escape pode ser comutada para trás inicialmente através das camadas de gel de sílica 23. O condensado formado após o uso e arrefecimento do conversor poderia ser absorvido pelo gel de sílica 23 ou carvão activado, o qual é depois recondicionado à medida que os gases de escape aquecem o leito de material activo na utilização seguinte do motor de combustão interna a que o reactor é aplicado.

O leito reactor 5, como mostra a Fig. 1, também pode incluir grãos de materiais activos de elevada constante dielétrica, tais como os descritos na nossa patente anterior GB 2.274.412, os quais são eficazes para a remoção de contaminantes carbonosos dos gases de escape de motores de combustão interna. Um material preferido para esta finalidade é o titanato de bário. O titanato de cálcio é uma alternativa apropriada.

Se estes materiais são usados, então apesar dos mesmos poderem ser misturados com o material redutor de óxido de azoto, é possível que os dois sejam mantidos separados, ficando os grãos de material de elevada constante dielétrica a montante do outro material, como mostra a Fig. 3, na qual aqueles componentes, que são comuns a ambas as concretizações do invento, têm os mesmos números de referência.

Com referência à Fig. 3, um corpo 31 de grãos de um material cerâmico de elevada constante dielétrica, como o titanato de bário, está situado a montante do leito 5 de material capaz de reduzir os óxidos de azoto contidos nos gases de escape do motor de combustão interna e separado do mesmo por uma grelha 32, de modo a formar um leito reactor combinado 33. É aplicada uma tensão suficiente para excitar os gases de escape, que passam através do reactor através do leito reactor combinado 33, até ao estado de plasma.

Numa variante deste sistema a tensão de excitação do plasma é aplicada apenas através dos grãos de titanato de bário. Os produtos de reacção no plasma, vindos do leito de grãos 31 de titanato de bário, passam para a porção redutora de



óxidos de azoto do leito reactor 33 onde estes são reduzidos principalmente para azoto.

Com referência à Fig. 4, o reactor 401 para o tratamento de gases de escape de motores de combustão interna para diminuir as emissões de poluentes tais como os produtos de combustão carbonosos e os produtos de combustão de azoto, vindos dos mesmos, é constituído por uma câmara de reactor 402 de aço inoxidável, que tem uma ponteira de entrada 403 e uma ponteira de saída 404, por meio das quais a mesma pode ser ligada ao sistema de escape de um motor de combustão interna (não mostrado). A câmara 402 está disposta, em uso, de modo a ser ligada a um ponto de ligação à terra 405. Dentro da câmara 402 está um eléctrodo interior cilíndrico 406 feito em chapa de aço inoxidável perfurada e um eléctrodo 414 ligado à terra, coaxial em relação ao eléctrodo interior 406 e também feito em chapa de aço inoxidável perfurada. Os eléctrodos 406 e 414 são mantidos nos seus lugares por dois suportes isoladores 407 e 408. O espaço 411 entre os eléctrodos 406 e 414 e os suportes 407 e 408 é enchido com um leito reactor 411 de grãos, ilustrado muito esquematicamente em 412, feitos de titanato de bário e titânia ou zircónia, ou de uma mistura como se descreve a seguir. O suporte de eléctrodo 407 a montante tem um certo número de orifícios 413, espaçados regularmente e orientados axialmente, em torno da sua periferia, de modo que os gases de escape que entram no reactor 401 passam para o espaço 415, entre o eléctrodo exterior 414 e a parede da câmara 402, antes de passarem radialmente através do leito de grãos 412 e deixarem o reactor 401 através do eléctrodo interno 405, como mostra o desenho. Um condutor de alimentação de passagem isolado 410 liga a saída de uma fonte 409 de potencial eléctrico ao eléctrodo interno 406. O potencial assim aplicado através do leito reactor 411 é suficiente para excitar um plasma dentro dos interstícios entre os grãos 412 do leito reactor 411. Um potencial adequado para esta finalidade é de cerca de 10 kV a 30 kV e pode ser um potencial contínuo pulsado ou alterno continuamente variável, ou pode ser um potencial contínuo interrompido continuamente.

Referindo a Fig. 5, na mesma está representada em secção parcial a montagem de eléctrodo de rede de uma câmara de reactor de escoamento radial,



semelhante à descrita na nossa patente anterior GB 2 214 142 com referência à Fig. 2.

Os eléctrodos de rede interior e exterior 501 e 502, respectivamente, terminam em peças de extremidade de cerâmica 503 e 504 respectivamente que se encostam numa flange de extremidade de cerâmica 505. A peça de extremidade 503 do eléctrodo de rede interno 501 tem um alargamento para dentro 506 e está localizada num rebaixo 507 na flange de extremidade 505 e o bordo externo da peça de extremidade 504 tem um alargamento 508. Os alargamentos 506 e 508 das peças de extremidade 503 e 504, respectivamente, aumentam o comprimento dos possíveis percursos de fuga a partir das extremidades dos eléctrodos de rede 501 e 502, reduzindo assim a possibilidade de formação de arco dos eléctrodos de rede 501 e 502. Como acontece com a câmara de reactor de escoamento axial, o leito de material activo pode ser em partículas, sendo o tamanho das partículas graduado, sendo feitas de diferentes tipos de material ou terem uma camada de secagem de gel de sílica, de carvão activado ou de outro material absorvedor de água, apropriado mas, neste caso, as variações do material do leito ocorrem no sentido radial. As outras extremidades dos eléctrodos interno e externo 501 e 502 estão localizadas noutra flange de cerâmica 509, que tem uma passagem axial para os gases de escape que são tratados. A flange 509 tem um condutor de passagem 510 para uma fonte de alimentação de alta tensão, não representada, para o eléctrodo interno 501. Um rebaixo 511 na flange 509, permite que o isolamento 512 do condutor de passagem 510 se encoste rigorosamente na flange 509, de modo a diminuir o risco de fugas eléctricas.

A disposição em duas secções do leito reactor, descrita com referência à Fig. 2, pode também ser usada nas disposições de escoamento radial, descritas em referência às Figs. 4 e 5, sendo a grelha 22 substituída por uma grelha cilíndrica, disposta apropriadamente.

Em todas as concretizações do invento a tensão aplicada pode ser tanto de CA como de CC e no caso de CC pode ser a forma pulsada. No caso de serem aplicadas tensões de CA ou CC pulsada, crê-se que em determinadas



circunstâncias é vantajoso que o tempo de subida da tensão seja tão curto quanto possível.

Embora o invento seja eficaz com tensões aplicadas da ordem de 15 a 30 kV e frequências da ordem de 50 Hz a 15 KHz, podem ser vantajosas frequências maiores, por exemplo, frequências da ordem de dezenas de KHz parecem permitir uma transferência mais eficaz da energia eléctrica para os gases de escape e o tempo de subida mais rápido dos picos de tensão pode dar uma libertação mais eficaz da energia para o plasma.

É uma vantagem que os materiais redutores de óxido de azoto, usados para os leitos reactores sujeitos a uma descarga eléctrica nas diversas concretizações descritas, tenham coeficientes negativos de resistência, visto que, neste caso, à medida que o leito 5 aquece até à sua temperatura normal de funcionamento, a quantidade de energia absorvida pelo leito 4 de material reactor diminuirá.

Certos materiais capazes de catalisar a redução de NO_x para N_2 actuam também como uma retenção para o NO_x , que pode ser removido e reduzido elevando periodicamente a temperatura. Quando tais materiais são usados nas concretizações do presente invento, é possível efectuar a remoção e redução do NO_x retido por meio de aplicação periódica ou contínua da descarga eléctrica. Assim é possível proporcionar um leito combinado que retém tanto a matéria em partículas como o NO_x com a aplicação periódica ou contínua de uma descarga eléctrica apropriada.

Pelo menos alguma da energia eléctrica necessária para activar a fonte das tensões geradoras de plasma, pode ser gerada por meio de dispositivos termoeléctricos dispostos de modo a ficarem expostos aos gases de escape.

Em uso, particularmente se forem usados leitos de material activo não condutor, podem ocorrer variações do gradiente do campo eléctrico que podem levar à formação de arcos localizados dentro do leito reactor. Este fenómeno pode ser atenuado inserindo folhas de material electricamente condutor e preferivelmente permeável aos gases com intervalos através do leito activo e



permitindo que estes eléctrodos intermédios "flutuem" em termos de potencial eléctrico. Se o reactor for do tipo de escoamento axial, então os eléctrodos intermédios podem tomar a forma de um certo número de discos paralelos; se o reactor for do tipo de escoamento radial os eléctrodos intermédios podem tomar a forma de um certo número de cilindros coaxiais.

Deve-se notar que, quer o reactor seja do tipo de escoamento axial quer radial, a secção transversal do reactor não precisa de ser circular. Como acontece com os silenciadores convencionais, os reactores podem ter secções transversais elípticas.

Como a criação do plasma é mais eficaz a pressões mais baixas, podem ser tomadas medidas para diminuir a pressão do gás dentro da câmara do reactor em relação ao resto do sistema de escape. Uma maneira de fazer isto consiste em proporcionar uma câmara de expansão na extremidade de entrada do reactor e aumentar o diâmetro da saída da câmara de reactor.

Nos exemplos seguintes são dados os resultados laboratoriais obtidos usando uma câmara de reactor, como está descrita na Fig. 1, para alguns dos materiais acima.

Exemplo 1: Contas de alumina activada (γ -alumina) (LD-350, 4 mm, Alcoa).

Material		NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (%)	TTH (ppm)
	Branco/ /Desvio em paralelo	323 ± 2	243 ± 2	81 ± 4	763 ± 10	3,69 ± 0,02	627 ± 145
LD-350	Tensão do leito 18 kV	127 ± 21	30 ± 3	97 ± 18	808 ± 5	3,69 ± 0,04	355 ± 13

(TTH = Teor de Hidrocarboneto Total)

Exemplo 2: Contas de alumina activada (γ -alumina) (CT 530 4 mm, CATAL International).

Material		NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (%)	TTH (ppm)
	Branco/ / Desvio em paralelo	325 $\pm$ 4	246 $\pm$ 3	80 $\pm$ 3	805 $\pm$ 10	3,78 $\pm$ 0,02	570 $\pm$ 159
CT 530	Tensão do leito 18 kV	91 $\pm$ 20	23 $\pm$ 4	68 $\pm$ 16	877 $\pm$ 5	3,74 $\pm$ 0,02	270 $\pm$ 10

Exemplo 3: Alumina (Activada) da Condea-Chemie.

Material		NO _x (ppm)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (%)	TTH (ppm)
Condea	Branco/ / Desvio em paralelo	304 $\pm$ 1	235 $\pm$ 1	69 $\pm$ 1	775 $\pm$ 6	3,72 $\pm$ 0,01	790 $\pm$ 47
Oco	Tensão do leito 18 kV	99 $\pm$ 18	34 $\pm$ 3	65 $\pm$ 17	787 $\pm$ 6	3,68 $\pm$ 0,03	423 $\pm$ 12

A Tabela I, a seguir, e a Fig. 6 mostram como, num reactor de escoamento radial tal como o descrito em relação à Fig. 1 e usando um leito reactor constituído por uma mistura de grãos de titanato de bário e titânia, a concentração de NO_x e monóxido de carbono muda para as diferentes tensões de operação e misturas de titanato de bário/titânia.



Tabela I

Mudanças em CO e NO_x em função da percentagem de titânia e da tensão num reactor de leito de grãos de escoamento axial

Titânia (%)	Titanato de Bário (%)	Mudança em CO (ppm)	Mudança em NO _x (ppm)	Tensão (kV)
100	0	0+	-35	0
		10	-60	16,0
		+10	-80	17,7
75	25	0	-40	0
		+10	-50	10,6
		+25	-60	12,4
		+35	-80	14,4
		+60	-110	16,0
50	50	0	-30	0
		+10	-35	8,8
		+20	-40	10,6
		+70	-10	12,4
		+120	+30	14,1
		+140	+60	16,0
25	75	0	-25	0
		+70	+50	15,0
0	100	0	0	0
		+20	+40	5,3
		+50	+70	7,1
		+100	+120	8,8
		+105	+200	10,6
		+220	+290	12,4
		+310	+350	14,1
		+350	+400	16,0



O efeito altamente oxidante do titanato de bário nestes exemplos (como se pode ver no exemplo de 100% de titanato de bário) é consequência do uso de uma forma e preparação particulares do titanato de bário e da configuração de leito do aparelho usado na geração destes resultados.

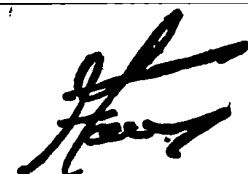
Pode ver-se na Fig. 6 que a gama de misturas mais eficazes de titanato de bário e titânia tanto a respeito da redução de NO_x como na remoção de constituintes carbonosos de gases de escape de veículos, fica entre 20 e 80 de titânia.

A Tabela II e a Fig. 7 mostram resultados semelhantes para misturas de titanato de bário e zircónia. Ocorre novamente, uma gama mais eficaz de 20% - 80%, sendo óptima a mistura de 50/50.

Tabela II

Mudanças em CO e NO_x em função da percentagem de zircónia e da tensão no leito reactor de grãos

Zircónia (%)	Titanato de Bário (%)	Mudança em CO (ppm)	Mudança em NO_x (ppm)	Tensão (kV)
100	0	0	-100	0
		+40	-150	16,0
75	25	0	-140	0
		+50	-200	16,0
50	50	0	-100	0
		+100	-30	14,1
		+130	0	16,0
25	75	0	-50	0
		+80	+30	14,1



Zircónia (%)	Titanato de Bário (%)	Mudança em CO (ppm)	Mudança em NO _x (ppm)	Tensão (kV)
0	100	0	0	0
		+20	+40	5,3
		+50	+70	7,1
		+100	+120	8,8
		+150	+200	10,6
		+220	+290	12,4
		+310	+350	14,1
		+350	+400	16,0

As Figs. 8(a) a 8(c) mostram três concretizações do invento, nas quais é adicionado um hidrocarboneto aos gases de escape de um motor de combustão interna. As características comuns têm os mesmos números de referência.

Em referência à Fig. 8(a) um hidrocarboneto, que pode ser o mesmo combustível que é usado no motor de combustão interna de cujos gases de escape vão ser removidos os óxidos de azoto e as partículas carbonosas, ou um outro hidrocarboneto tal como o propeno, passa a partir de uma fonte 801 através de um reactor de leito de grãos activados por plasma 802, tal como o descrito com referência às Figs. 1 ou 4 acima e à saída o hidrocarboneto activado por plasma vindo do reactor 802 é injectado numa conduta 803 através da qual os gases de escape, indicados pela seta 804, estão a escoar-se. A mistura passa depois através ou sobre um leito 805 de um catalisador de redução tal como o zeólito conhecido por H-ZSM-5 ou o zeólito conhecido por mordenite, que tem relações molares SiO₂/Al₂O₃ de 51 e 35, respectivamente. Os zeólitos podem incluir iões de metais cataliticamente activos tais como ferro, cobalto ou cobre com ou sem catiões adicionais promotores do catalisador tais como cério ou lantano.

O leito de catalisador 805 inclui eléctrodos (não representados) de modo que pode ser criado um plasma dentro dos seus interstícios, como acontece com o reactor 802, em particular, se o catalisador de redução tem a forma de contas ou grãos de material extrudido.

O reactor de leito de grãos 802 activa, pelo menos, parcialmente os hidrocarbonetos que passam através do mesmo. Estes hidrocarbonetos activados por plasma reagem então com o NO_x nos gases de escape na presença do catalisador para produzir N_2 e outros produtos benignos tais como a água.

A Fig. 8(b) mostra um sistema, no qual o hidrocarboneto 801 é combinado com os gases de escape 804 antes de passar para um reactor de dois andares, tais como os descritos em referência às Figs. 2 ou na modificação não representada da concretização da Fig. 4, na qual existe um leito oxidante activado por plasma (806) de grãos de BaTiO_3 seguido de um leito (805) de catalisador de redução, apropriado para reduzir os óxidos de azoto para azoto e água, como anteriormente. De novo, os catalisadores adequados para o leito (805) são zeólitos como os acima mencionados em contas, extrudidos, espumas ou forma monolítica.

A Fig. 8(c) mostra um sistema, no qual a disposição da Fig. 8(a) é combinada com um segundo reactor (807) de leito de grãos activados por plasma, tal como o descrito com referência à Fig. 1 ou à Fig. 4, através do qual os gases de escape (804) passam antes dos hidrocarbonetos activados por plasma, vindos do reactor 802 serem injectados nos mesmos. Como com a concretização da Fig. 8(a), o catalisador de redução pode ter a forma de contas, de extrudidos, de espumas ou de monolitos de zeólitos.

Embora não representada, outra versão das concretizações das Figs. 8(a), 8(b) e 8(c) utiliza um leito de mistura de material de oxidação, dieléctrico ou ferro-eléctrico elevado de suporte de plasma, misturado com o catalisador de redução (805). Este é preferido quando ao leito de catalisador (805) é exigido que sustente um plasma.

Uma vantagem dos sistemas acima descritos é que a fonte dos hidrocarbonetos pode ser o mesmo combustível que é usado no motor de combustão interna, de modo que não existe a necessidade de proporcionar sistemas de armazenagem e alimentação separados nem a necessidade de assegurar a disponibilidade de outros materiais.

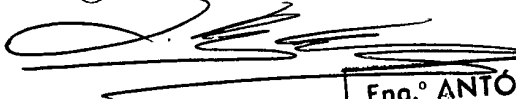
O invento não se limita aos pormenores dos exemplos anteriores. Por exemplo, o sistema reactor ou processo do invento podem utilizar uma configuração de leito reactor e fonte de alimentação como a descrita no nosso pedido de patente PCT/GB98/02061 apresentado em 13 de Julho de 1998, publicação nº. 99/05400.

Lisboa, 22 AGO. 2001

Por AEA Technology plc

- O AGENTE OFICIAL -

○ ADJUNTO



Eng.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74-4.º
1200-195 LISBOA



REIVINDICAÇÕES

1 - Processo de tratamento de um meio gasoso que inclui óxidos de azoto de modo a remover os óxidos de azoto do mesmo, caracterizado por incluir as operações de activação oxidante de um hidrocarboneto gasoso, pela geração de uma descarga eléctrica no hidrocarboneto gasoso na presença de um primeiro material permeável aos gases, adaptado de modo a ter propriedades oxidantes na presença de um plasma não térmico, e pelo contacto de uma combinação do hidrocarboneto activado e do meio gasoso com um segundo material, adaptado de modo a, na presença do hidrocarboneto activado, catalisar a redução dos óxidos de azoto no meio gasoso, para azoto.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o meio gasoso incluir material carbonoso em partículas e o meio gasoso também é submetido a oxidação pelo primeiro material.

3 - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o hidrocarboneto ser adicionado ao meio gasoso.

4 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por os primeiro e segundo materiais estarem em partículas e serem misturados intimamente e por as relações volumétricas entre os primeiro e segundo materiais serem da ordem de vinte a oitenta por cento.

5 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado por os primeiro e segundo materiais estarem confinados em regiões separadas de um sistema reactor e por o meio gasoso e o hidrocarboneto serem passados através da região que contém o primeiro material antes da região que contém o segundo material.

6 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o primeiro material ser titanato de bário ou de cálcio.



7 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o segundo material ser escolhido do grupo constituído pelas aluminas, conhecidas por Alcoa LD-350, Catal Industrial CT-530, materiais extrudidos ocos Condea, T-60 Alumina e Cordierite ou as suas misturas.

8 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o segundo material ser fotocatalítico.

9 - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o segundo material ser dióxido de titânio ou dióxido de cério.

10 - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o segundo material ser uma mistura das fases anatase e rutilo texturado da titânia.

11 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado por o segundo material ser uma mistura de partes iguais em peso de titânia na fase de anatase e zircónia.

12 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado por o segundo material é um zeólito dopado com metal que contém um material adaptado de modo a produzir catiões promotores de catálise.

13 - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o segundo material de zeólito conter cério ou lantano.

14 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o meio gasoso ser constituído pelas emissões de escape de um motor de combustão interna.

15 - Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o hidrocarboneto ser proporcionado pelos hidrocarbonetos não queimados presentes nas emissões de escape.



16 - Sistema reactor para o tratamento assistido por plasma de um meio gasoso para remover óxidos de azoto do mesmo, caracterizado por incluir um corpo permeável aos gases (411), que inclui um primeiro material (412), adaptado de modo a, na presença de um plasma não térmico, activar de maneira oxidante um hidrocarboneto gasoso que passa através do mesmo, um corpo permeável aos gases que inclui um segundo material (412), adaptado de modo a, na presença de um hidrocarboneto activado de maneira oxidante, catalisar a redução para azoto dos óxidos de azoto, contidos no meio gasoso, e meios para aplicação ao primeiro material de um potencial suficiente para excitar uma descarga eléctrica num hidrocarboneto gasoso que passa através do corpo (411) do primeiro material.

17 - Sistema reactor de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por os primeiro e segundo materiais estarem na forma de partículas e serem misturados um com o outro.

18 - Sistema reactor de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por a relação entre as áreas superficiais das partículas (412) dos primeiro e segundo materiais ser da ordem de vinte e oitenta por cento.

19 - Sistema reactor de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por o corpo (806) do primeiro material estar separado do corpo (805) do segundo material e a montante do mesmo, e uma combinação do meio, a partir do qual os óxidos de azoto devem ser removidos, e um hidrocarboneto ser passada através do corpo (806) do primeiro material antes de ser passada através do corpo (805) do segundo material.

20 - Sistema reactor de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por ser proporcionada uma fonte (801) de um hidrocarboneto gasoso, um reactor (802) ao qual a fonte de hidrocarboneto (801) está ligada, contendo o reactor (802) um leito permeável aos gases do primeiro material e meios para estabelecerem uma descarga eléctrica no hidrocarboneto gasoso nos interstícios do leito do primeiro material, um segundo reactor (805), que inclui um leito permeável aos gases do segundo material e meios (803) para combinarem o hidrocarboneto activado por



plasma vindo do reactor (802) com o meio gasoso, a partir do qual óxidos de azoto devem ser removidos antes da combinação passar para o reactor (805).

21 - Sistema reactor de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por incluir um reactor (807) através do qual o meio gasoso, do qual devem ser removidos os óxidos de azoto é passado antes da combinação dos hidrocarbonetos activados com o plasma com o mesmo, incluindo o reactor (807) também um leito permeável aos gases do primeiro material e meios para estabelecerem uma descarga eléctrica no meio gasoso nos interstícios do leito do primeiro material no reactor (807), para assim ser efectuada a oxidação do material carbonoso em partículas no meio gasoso.

22 - Sistema reactor de acordo com qualquer das reivindicações 16 a 21, caracterizado por incluir meios para estabelecerem uma descarga eléctrica no meio gasoso dentro dos interstícios do corpo permeável aos gases do segundo material.

23 - Sistema reactor de acordo com qualquer das reivindicações 16 a 22, caracterizado por o primeiro material ser titanato de bário ou titanato de cálcio.

24 - Sistema reactor de acordo com qualquer das reivindicações 16 a 23, caracterizado por o segundo material ser escolhido no grupo que inclui as aluminas, conhecidas por Alcoa LD-350, Catal Industries CT-530, materiais extrudidos ocos Condea e Cordierite ou suas misturas, zeólitos dopados com metal, que contêm ainda um material adaptado de modo a produzir catiões, que produzem catálise, misturas de anatase e titânias em fase de rutilo e óxidos metálicos fotocatalíticos.

25 - Sistema reactor de acordo a reivindicação 24, caracterizado por o segundo material ser um zeólito dopado com metal, que contém também cério de lantano.

26 - Sistema reactor de acordo com a reivindicação 24, caracterizado por o segundo material ser dióxido de titânio ou dióxido de cério.

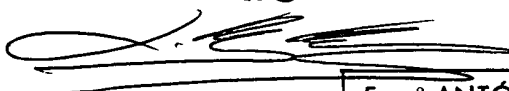
27 - Sistema reactor de acordo com qualquer das reivindicações 16 a 23, caracterizado por o segundo material ser uma mistura em partes volumétricas iguais de titânia na fase anatase e zircónia.

Lisboa, 22 AGO 2001

Por AEA Technology plc

- O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO



Eng.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74-4.º
1200-195 LISBOA

Fig.1.

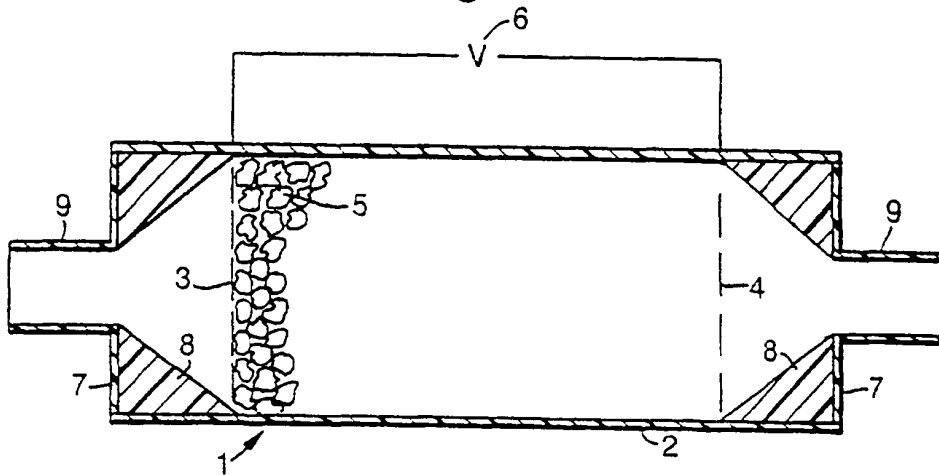


Fig.3.

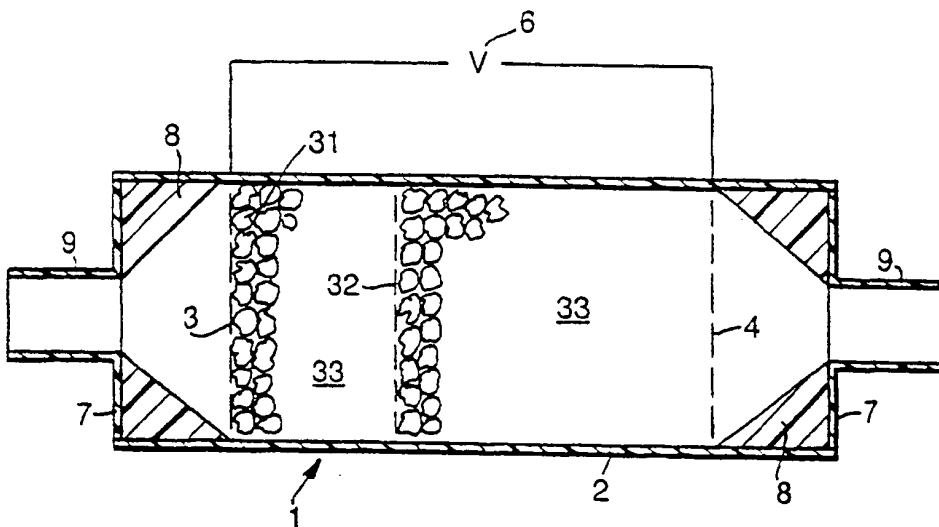


Fig.2a.

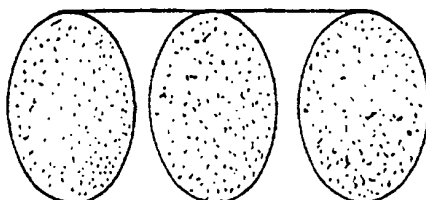


Fig.2b.

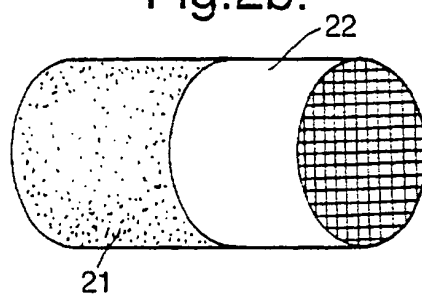


Fig.2c.

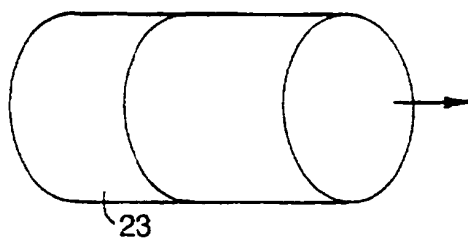


Fig.4.

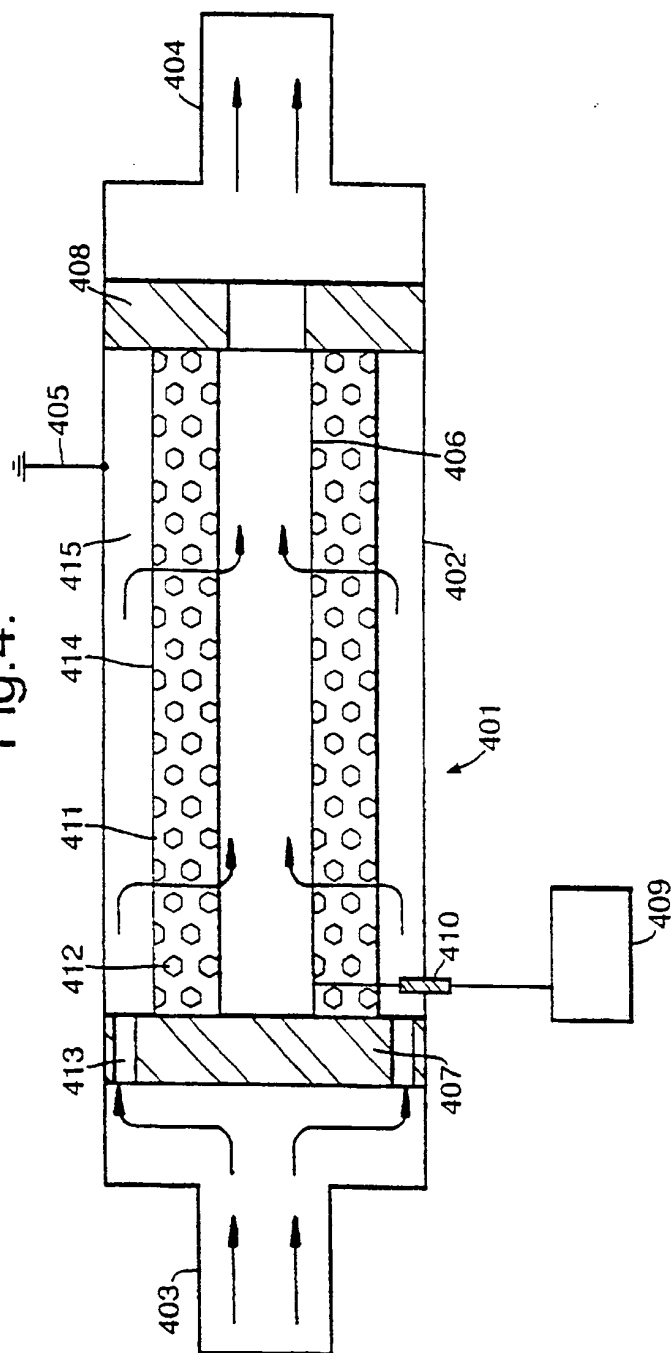


Fig.5.

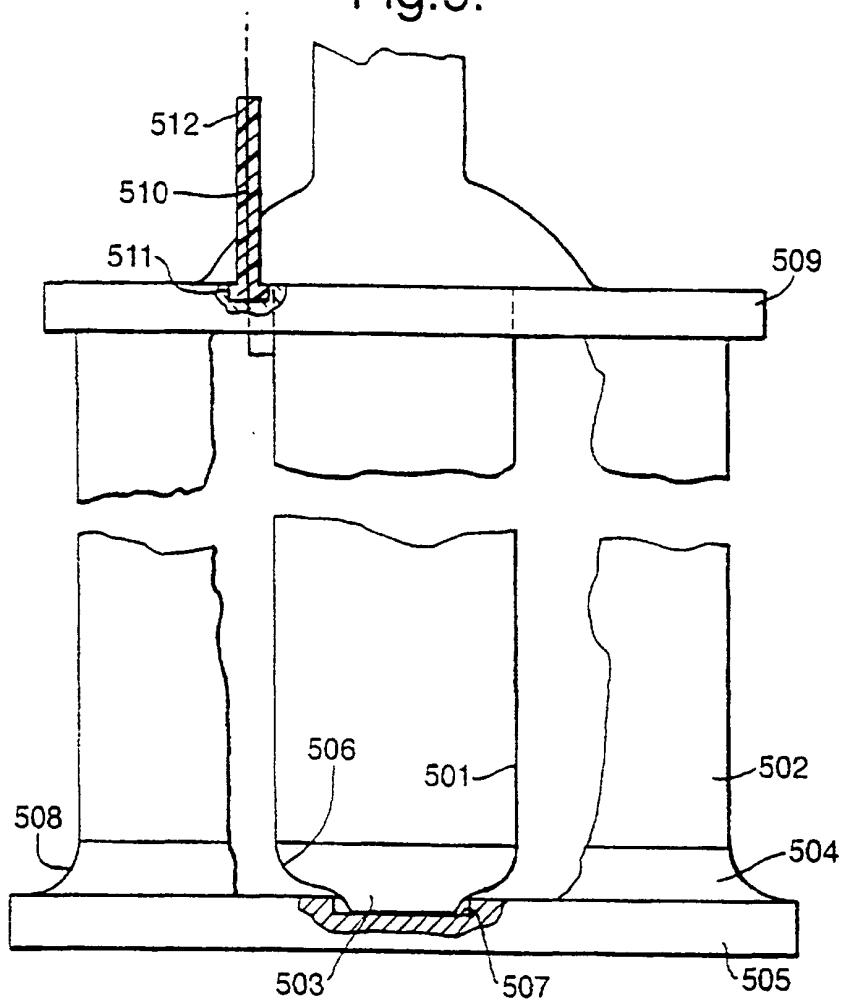


Fig.6.

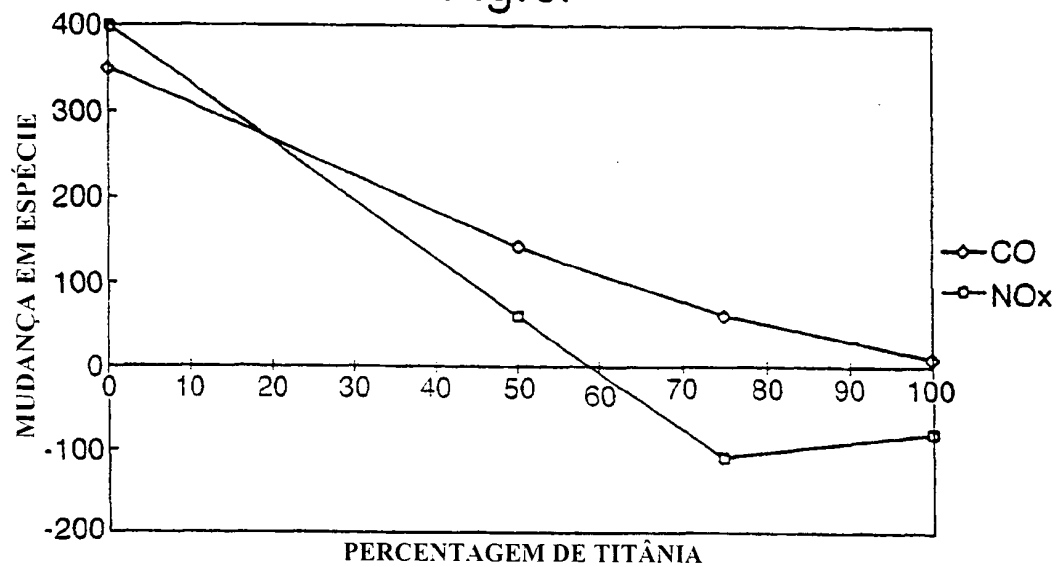


Fig.7.

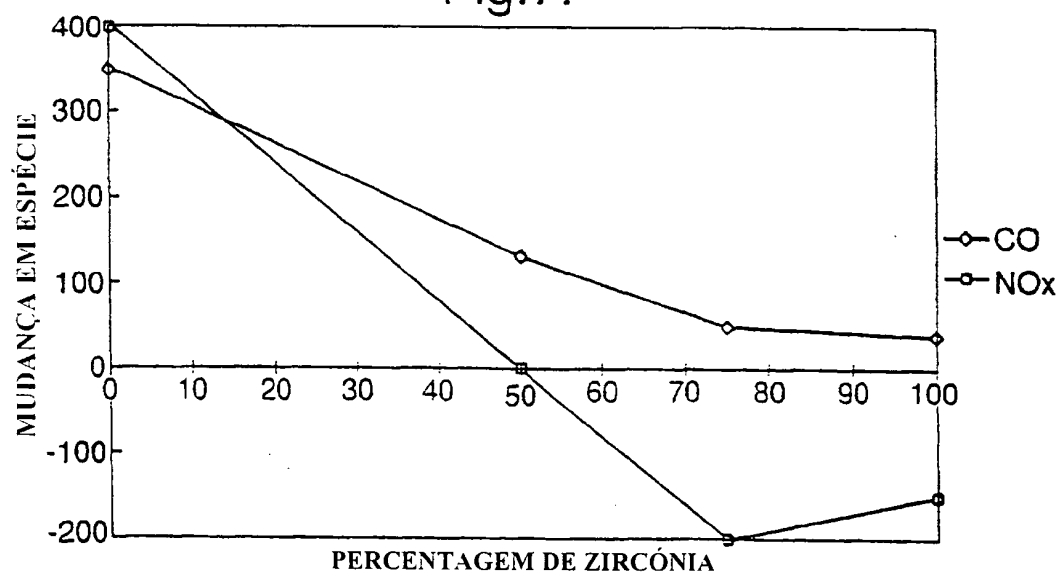


Fig.8(a).

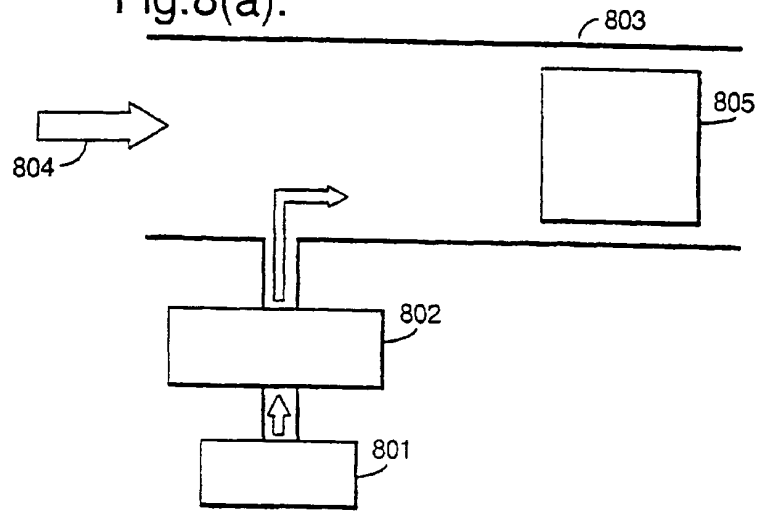


Fig.8(b).

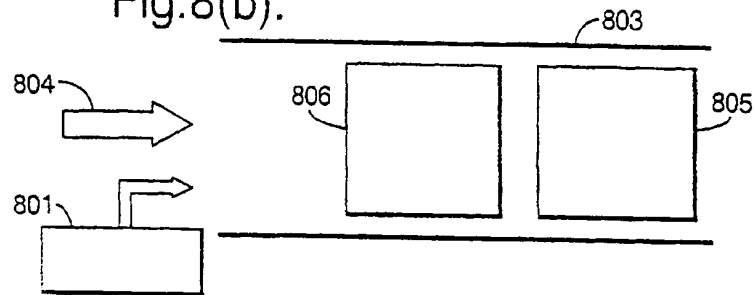


Fig.8(c).

