

ANÁLISE DO DESEMPENHO DE CATALISADORES AUTOMOTIVOS PLATINA / PALADIO NO CONTROLE DAS EMISSÕES GASOSAS

Keyll Carlos Ribeiro Martins

Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão (CEFET-MA). Departamento de Metal Mecânica. Avenida Getulio Vargas, n.04 Monte Castelo, São Luis, Maranhão. Brasil. Tel. (55)(98) 218 9044. e-Mail: kmartins@sc.usp.br

Antonio Moreira dos Santos

Escola de Engenharia de São Carlos - USP. Av.Trabalhador Sãocarlense N 400, São Carlos, São Paulo. Brasil. Tel: (55)(16) 273 9414, FAX: (55)(16) 273 9402. e-Mail: asantos@sc.usp.br

José Antonio da Silva

Universidade Federal de São João del Rey. Pça Frei Orlando, 170, São João del Rey, Minas Gerais. Brasil. Tel: (55)(32) 3379 2617 – 2619. e-Mail: jant@funrei.br

Rodrigo Fernando Estella dos Santos

Escola de Engenharia de São Carlos - USP. Av.Trabalhador Sãocarlense N 400, São Carlos, São Paulo. Brasil. Tel: (55)(16) 273 9414, FAX: (55)(16) 273 9402. e-Mail: santosrf@sc.usp.br

Resumo

Este trabalho de pesquisa visa estudar o processo de formação das emissões gasosas num motor de combustão interna movido à álcool e analisar os fatores que contribuem para o controle dessas emissões em níveis estabelecidos pela legislação. Especial atenção foi dada à aplicação de conversores catalíticos platina/paládio como auxiliar no processo de controle das emissões gasosas automotivas. Foram realizados ensaios dinâmicos de um motor de combustão interna para analisar as emissões e o controle destas, em condições operacionais, em função da razão ar-combustível, ponto de ignição e rotação. O conversor catalítico contribuiu para redução de mais de 80% das emissões gasosas danosas à saúde, quando o motor operava em condições estequiométricas. Observou-se a necessidade de desenvolver o sistema de admissão e descarga do motor para receber o catalisador sem que este cause redução considerável à queda da eficiência volumétrica do motor.

Palavras-chave: *conversor catalítico; emissões da exaustão; controle das emissões; eficiência catalítica; perda de carga.*

1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar é um acontecimento inevitável, estabelecido durante a produção de bens em nossa vida moderna nos grandes centros urbanos. Quando determinadas substâncias no ambiente atmosférico alteram as concentrações normais de gases da troposfera, dá-se início à poluição atmosférica. Segundo Wylen (1993) uma combinação de diferentes gases constitui nossa atmosfera, considerada normal quando praticamente todo o seu volume apresenta uma composição de 78,10% de Nitrogênio, 20,95% de Oxigênio, 0,92% de Argônio e 0,03% de Dióxido de Carbono, além dos traços de outros elementos.

Wark (1998) afirma que parte da poluição atmosférica tem origem nos processos de combustão incompleta das indústrias, fábricas e nos veículos automotores, que pioram a qualidade do ar.

A partir de 1948 foram realizados estudos da poluição do ar na área de Los Angeles nos Estados Unidos, comprovando que as emissões de gases dos automóveis contribuíam para um excessivo aumento da poluição do ar urbano. De acordo com Wark (1998) tal fonte é responsável pela concentração de poluentes emitidos na atmosfera, que acima dos níveis aceitáveis afetam diretamente o metabolismo celular. Os poluentes formados da combustão nos motores de combustão interna (MCI) são: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NOx), dióxidos de enxofre (SO₂), além de substâncias inofensivas como vapor d'água e dióxido de carbono (CO₂).

A necessidade de minimizar a presença destes poluentes na atmosfera contribuiu para o surgimento de programas que visassem o controle das emissões de exaustão automotiva, como o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), criado pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), o qual incentiva o desenvolvimento tecnológico nacional tanto na engenharia automotiva, como em métodos e equipamentos para a realização de ensaios e medições de poluentes. A aplicação das normas do PROCONVE promoveu o melhoramento dos sistemas de exaustão automotiva, como por exemplo: o sistema de controle eletrônico da razão ar-combustível; sistema de recirculação dos gases de exaustão; pesquisa de combustíveis alternativos, além da implantação de conversores catalíticos.

A combinação de combustíveis garante a minimização das emissões poluentes, como é o caso da adição de etanol anidro na gasolina que contribui para a redução das emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono, porém favorece a elevação das emissões de aldeídos.

Bata e Roan (1989) estudaram o efeito da adição de etanol na gasolina sobre as emissões da exaustão de um motor Ford 2.3 L de 1978, operando sob condições normais. Eles observaram baixas emissões de hidrocarbonetos e uma diminuição de 40 a 50% na concentração de CO comparado ao combustível base. Por outro lado, as emissões de aldeídos aumentaram de 60-100% e as emissões evaporativas também aumentaram para a gasolina contendo etanol. De acordo com Pouloupoulos (2001) as principais emissões da exaustão de hidrocarbonetos detectadas num motor movido a gasolina com adições de 3% a 10% de etanol foram: metano, hexano, etileno, acetaldeído, acetona, benzeno, 1,3-butadieno, tolueno, ácido acético e etanol.

Contudo, o tratamento das emissões poluentes se aprimorou com aplicação de sistemas catalíticos, representados pelos conversores catalíticos ou simplesmente catalisadores, os quais convertem quimicamente os poluentes CO, HC e NOx em emissões menos nocivas como dióxido de carbono, vapor d'água e nitrogênio. Estes sistemas catalíticos de controle das emissões veiculares dependem da razão mássica de ar-combustível, velocidade dos gases de exaustão e da temperatura do catalisador.

Segundo Gunther e Kraus (1988) a estratégia de alterar a mistura ar-combustível para melhor atender a redução dos gases poluentes através dos conversores catalíticos causa conflitos, pois se a mistura passa de rica para estequiométrica ocorre uma redução nas emissões de CO e HC, porém os níveis de NOx aumentam.

2. CONVERSORES CATALÍTICOS.

Para Bhattacharyya e Randip (1999) os conversores catalíticos podem ser do tipo de um único metal nobre ou uma combinação destes metais na sua estrutura. Os metais paládio (Pd) e platina (Pt) aumentam a oxidação de HC e CO, porém possuem baixa atividade de redução de NOx. Ainda em regimes próximo do estequiométrico e em temperaturas baixas pode-se atingir a redução de NOx e oxidação de HC e CO para ambos catalisadores de Pt e Pd. O metal nobre ródio (Rh) acelera a redução de NOx na presença de pouco oxigênio (O₂). A baixa atividade do catalisador de Pt e de Pd em óxido nítrico (NO) na faixa rica é devido ao envenenamento temporário por CO. Adicionando oxigênio na alimentação tende a limpar a superfície do CO por oxidação em CO₂ e aumentar a atividade

do catalisador. Os conversores catalíticos TWC (catalisador de três vias) podem eliminar simultaneamente os três poluentes: CO, HC e NOx. Usualmente, os metais nobres tais como, platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh), irídio (Ir) e muitas combinações destes metais são usados como TWC.

3. CARACTERÍSTICAS DIMENSIONAIS E PERDA DE CARGA DOS CATALISADORES.

As figuras (1) e (2) indicam as características dimensionais dos conversores catalíticos Pt/Pd “A” e “B”, que servem para calcular as diferentes perdas de cargas em suas partes internas, como na entrada e saída do substrato cerâmico bipartido, ao longo do substrato, nas variações de áreas do difusor e bocais, ou mesmo num direcionador de fluxo localizado no difusor para uniformizar o escoamento na entrada do catalisador

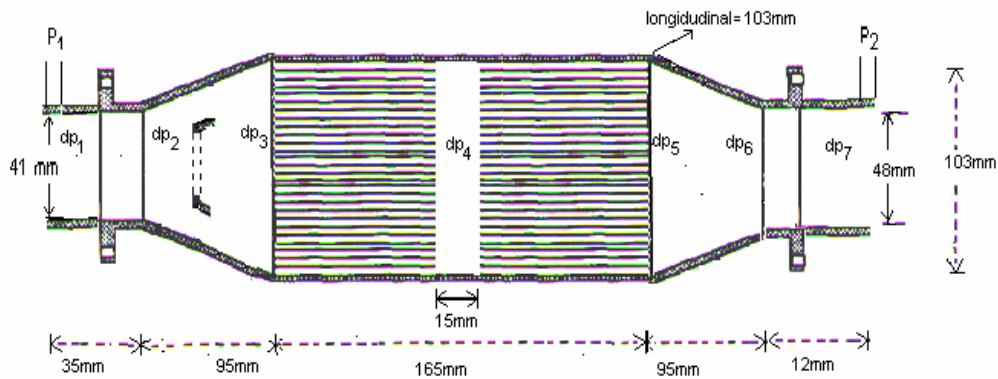


Figura 1. Dimensões do catalisador desativado “A”.

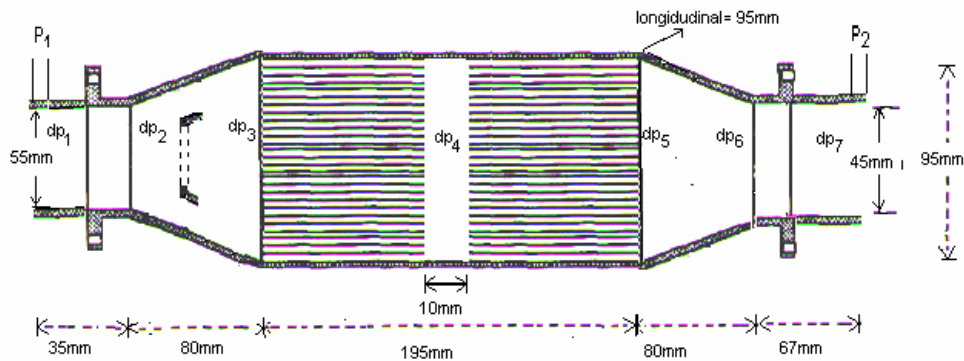


Figura 2. Dimensões do catalisador “B”.

A equação (1) indica a perda de carga ao longo do substrato e nos dutos antes e após do conversor catalítico. Estas perdas de cargas são representadas respectivamente por: dp_4 , dp_1 e dp_7 .

$$\Delta P = \frac{2f\rho V^2 L}{D_H} \quad (1)$$

Onde, f - fator de atrito; ρ - densidade; V - velocidade; L - comprimento; D_H – diâmetro hidráulico

Considera-se agora o fator de atrito para um escoamento laminar em duto de seção transversal quadrada, expresso por:

$$f = \frac{14,2}{Re} \quad (2)$$

O número de Reynolds (Re) é dado como:

$$Re = \frac{\rho V_1 D_h}{\mu} \quad (3)$$

De acordo com o princípio da continuidade, o fluxo de massa do gás (\dot{m}_g) na saída da exaustão do motor é igual ao fluxo de massa do ar mais o fluxo de massa do combustível na entrada da admissão do motor.

Onde a velocidade (V_1) é dada por,

$$V_1 = \frac{\dot{m}_g}{\rho \cdot A} \quad (4)$$

De acordo com Fox et al (1992), quando o escoamento for turbulento, no caso de tubos lisos, a equação (33) é válida para $Re \leq 10^5$. O fator de atrito é expresso da seguinte forma:

$$f = \frac{0,3164}{Re^{0,25}} \quad (5)$$

Para as perdas de carga no difusor (dp2), bocal (dp6), na entrada (dp3) e saída (dp5) do substrato aplica-se a equação (6).

$$\Delta P = h_{lm} \cdot \rho_{ar} \quad (6)$$

Onde, h_{lm} – perda de carga localizada; ρ_{ar} – densidade do ar.

A perda de carga localizada (h_{lm}) é dada por:

$$h_{lm} = \frac{V_1^2}{2} \left[1 - \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^2 - C_p \right] \quad (7)$$

$$h_{lm} = K_c \left(\frac{V_1^2}{2} \right) \quad (8)$$

Onde, C_p – coeficiente de recuperação de pressão; K_c – coeficiente de perda por contração.

4. DESCRIÇÃO DA BANCADA DE TESTES.

A figura (3) ilustra o esquema da bancada de testes composta por um motor de combustão interna de 4 cilindros movido a álcool de capacidade volumétrica de 1,987 litros, que está acoplado numa bancada dinamométrica do tipo corrente de Foucault, a qual permite variar as condições de funcionamento do motor, em relação a rotação e a carga.

Na variação do fator de excesso de ar ou do ponto de ignição do motor de combustão interna foi utilizado um instrumento denominado emulador Bit Power que mapeia as centrais dos automóveis com

injeção eletrônica, através do software ECM 2001, o qual permite visualizar e modificar os mapas em gráficos 2D e 3D, hexadecimal, ou em tabelas decimais usando drivers que indicam ao programa a exata posição e o funcionamento do mapeamento.

No sistema de exaustão do motor está instalado um conversor catalítico Pt/Pd que trata cataliticamente dos gases provenientes da combustão da mistura ar-combustível. O conversor catalítico Pt/Pd é do tipo oxidação, pois oxida o monóxido de carbono e hidrocarbonetos, mas não consegue reduzir os óxidos de nitrogênio fora da faixa estequiométrica de funcionamento do motor. Na entrada e saída do conversor catalítico foram instalados termopares e tomadas de pressão que determinaram as temperaturas e as pressões no catalisador indicada no manômetro de mmH₂O. O controle do escoamento dos gases enviados para o analisador de gases foi efetuado com auxílio de duas válvulas reguladoras de gases do tipo engate rápido de $\frac{1}{2}$ ", por onde os gases eram conduzidos através de uma

serpentina trocadora de calor e em seguida escoavam por dois filtros para retirada do condensado antes de atingir o analisador de gases; esta precaução de evitar a entrada de condensado no analisador de gases, diminui a possibilidade de erros na medida e a corrosão. O microcomputador PC₁ é aplicado juntamente com o software do emulador para gerenciar a central eletrônica. O microcomputador PC₂ indica, através dos termopares, as temperaturas do motor e do conversor catalítico.

Segundo Heywood (1998) a análise da maioria dos gases de exaustão é feita por aparelhos padrões tais como: 1º) FID – Detector de Ionização da Chama, que corresponde a um eficaz contador de carbono, ou seja, os hidrocarbonetos contidos nos gases de exaustão são queimados em uma pequena chama de ar-hidrogênio, produzindo íons em uma quantidade proporcional ao número de átomos de carbonos queimados. 2º) NDIR – Analisador Infravermelho não Dispersivo, no qual ocorre absorção por infravermelho dos hidrocarbonetos em uma célula de amostra dos gases da exaustão, que são comparados pela absorção de uma célula de referência usada para determinar esta concentração. Os valores de hidrocarbonetos medidos pelo analisador FID são aproximadamente duas vezes o valor medido no analisador NDIR.

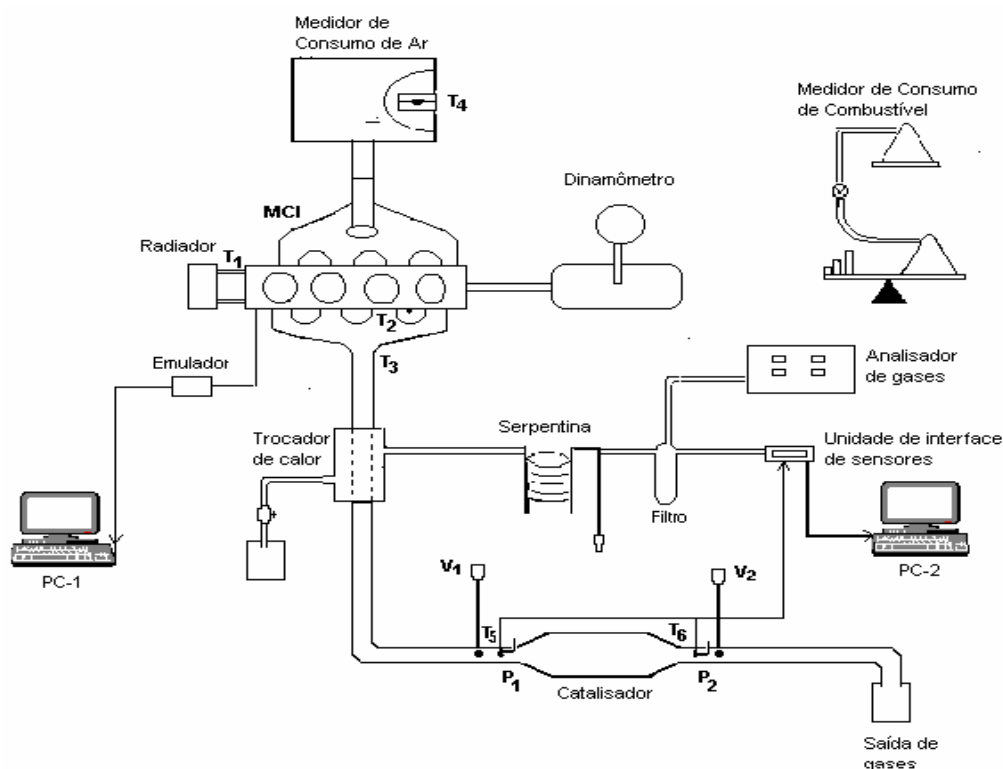


Figura 3. Diagrama Esquemático da Bancada Experimental.

Na análise da concentração dos gases de exaustão foi empregado o analisador de gases infravermelho TM 131, que utiliza uma célula eletroquímica para medição das concentrações de CO, CO₂ e O₂. E para as medições de NO_x aplica-se uma célula eletrônica. O analisador foi calibrado com propano (C₃H₈). A aferição do aparelho foi realizada no laboratório de motores, com uma garrafa de 1600ppm de NO e outra de 4% de CO, com certificado de aferição e garantia de 60 meses. A medida ilustrada no visor de THC, fornecida em ppm, deve ser multiplicada por dois para obter uma correção da real concentração dos hidrocarbonetos.

5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.

5.1 Perda de Carga no Catalisador.

A figura (4) indica as perdas de carga experimental e a calculada de dois conversores catalíticos A e B: um desativado termicamente e o outro em boas condições de operação. O catalisador desativado “A” apresentou perda de carga menor do que o catalisador “B”, devido a menor vazão de gás na exaustão através deste, provocada pela diminuição das vazões de ar e combustível, resultando em menor potência do MCI. Para os testes de perda de carga nos catalisadores adotou-se uma condição de funcionamento do MCI de 50% de abertura da borboleta com variação da rotação em 1500rpm, 2000rpm e 3000rpm, foi verificado que para uma rotação de 1500rpm do MCI as perdas de cargas experimentais foram de 1327Pa e 1560Pa nos respectivos catalisadores A e B, apresentando erro de aproximadamente 9,8% em relação a perda de carga calculada. Quando a rotação aumentou para 2000rpm, não foi observada alteração relevante entre a medida experimental de 1418Pa para a calculada de 1402Pa, apresentando um erro de 1,13% no catalisador desativado. Na rotação de 3000rpm houve um acréscimo maior na diferença das medidas, pois a perda de carga atingiu elevadas diferenças de pressão nos valores de 2289Pa e 2765Pa para as perdas experimentais nos catalisadores A e B, que quando comparadas às perdas calculadas, verificou-se aumento nos erros de 9,8% para o catalisador “A” e 11,6% para o catalisador “B”. Apesar dos erros apresentados o modelo responde bem para a determinação da perda de carga. Os erros apresentados podem ser devidos aos erros de medição e as hipóteses adotadas.

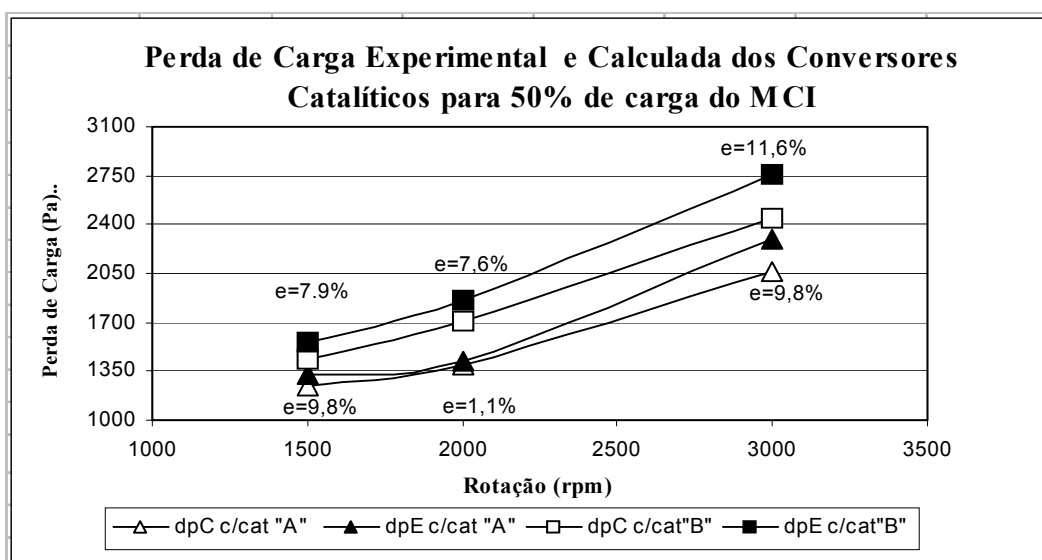


Figura 4. Perda de carga experimental e calculada do catalisador Pt/Pd.

5.2. Rendimento Global do Motor de Combustão Interna.

O rendimento global do motor de combustão interna representa a relação entre a potência no eixo do motor e a taxa de fornecimento de calor liberado na combustão. A figura (5) indica o rendimento do MCI a 50% de carga nas rotações entre 1500rpm a 3000rpm, observa-se que para a condição do MCI sem catalisador o rendimento global máximo foi de 0,307 na rotação de 3000rpm, enquanto que na condição do MCI com catalisador “B” na condição de λ constante e igual a um, o rendimento global máximo foi de 0,298 a 2000rpm, devido ao consumo específico ser mínimo nesta rotação.

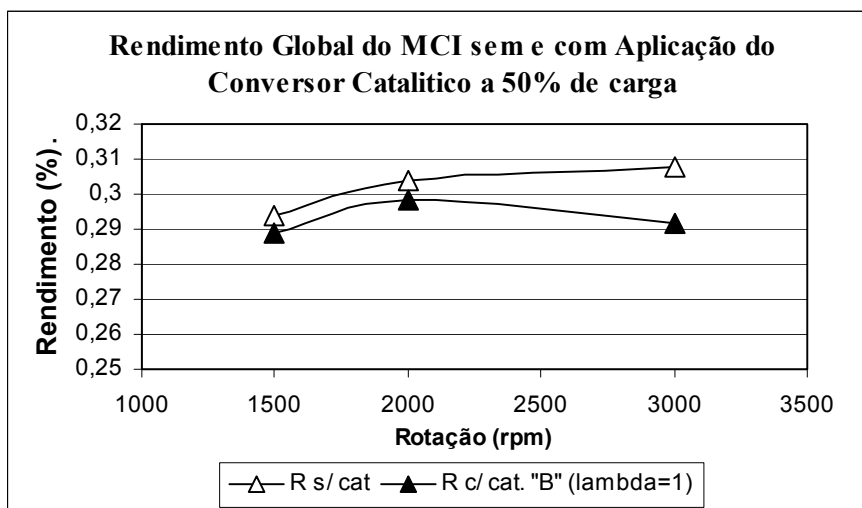


Figura 5. Rendimento Global do MCI sem e com Aplicação do Catalisador “B”.

5.3. As Emissões de Monóxido de Carbono e Hidrocarbonetos na Saída do Catalisador Segundo as Normas Estabelecidas pelo PROCONVE 1997.

A figura (6) indica as concentrações de THC (ppm) e CO (%) na saída do catalisador “B”, nas condições de funcionamento do MCI a 50% de abertura da borboleta e nas rotações de 1500rpm a 3500rpm. O procedimento do ensaio conta com duas etapas. Na primeira etapa o fator de excesso de ar, λ , foi mantido estequiométrico ($\lambda=1$), com auxílio do software ECM 2001, em todas as rotações do MCI. Para a segunda etapa não se alterou o fator de excesso de ar com o software ECM 2001, ou seja, o MCI operou com sua configuração normal em todas as rotações.

Os limites máximos de emissões da exaustão automotiva, estabelecida pelo PROCONVE 1997, reduzem os níveis das emissões para abaixo de 0,5% CO e 100ppm THC.

Logo, para a primeira etapa, onde o MCI opera na faixa estequiométrica, os níveis das emissões de CO e THC na saída do catalisador, corresponderam satisfatoriamente aos limites padrões das emissões exigidas pelo PROCONVE 97. Porém, na segunda etapa, as concentrações de CO estavam acima dos limites padrões em todas as rotações. Já as concentrações de THC, somente a partir de 2500rpm, apresentaram níveis compatíveis aos exigidos pelo PROCONVE 1997.

Na análise destes resultados fica evidente que os veículos não desenvolvidos com catalisador, necessitam de ajustes na razão ar-combustível, próximo à faixa estequiométrica. Este reajuste dos parâmetros de consumo de ar e combustível na central eletrônica permite maior eficiência de conversão do catalisador, numa condição estequiométrica de funcionamento do MCI.

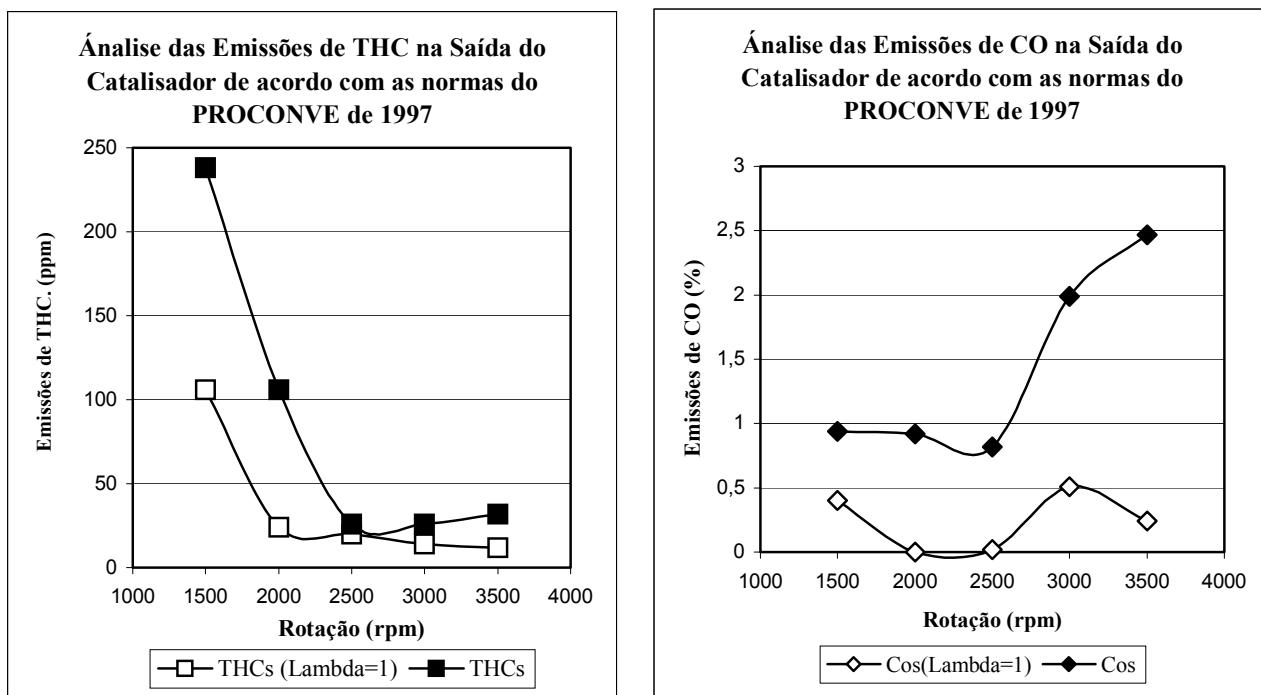


Figura 6. Emissões de THC e CO na saída do catalisador em relação às normas do PROCONVE 1997.

5.4. O Efeito da Vazão dos Gases de Exaustão na Eficiência do Conversor Catalítico.

A variação da vazão dos gases de exaustão através do catalisador influencia diretamente em sua eficiência de conversão. A figura (7) ilustra esta relação de eficiência catalítica do catalisador e da vazão dos gases de exaustão do MCI, sem alterar sua configuração normal de funcionamento. As condições de operação do MCI foram a 50% de abertura da borboleta do acelerador e nas rotações de 1500rpm a 3500rpm. Verificou-se que na elevação da vazão de 25,26g/s a 30,65g/s, ocorreu máxima eficiência de conversão em torno de 88% de THC e 100% de NO_x, enquanto a eficiência de CO diminuiu para 58%, pois o MCI aproximou-se da condição estequiométrica. Acima da vazão de 30,65g/s as eficiências de conversão de THC e NO_x e CO tenderam a diminuir, devido ao baixo tempo de permanência dos gases através do catalisador e ao enriquecimento da mistura em altas rotações.

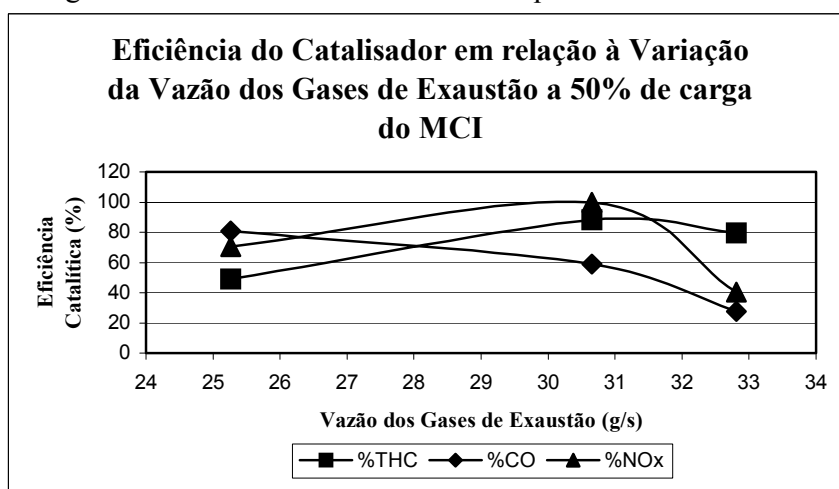


Figura 7. Eficiência do Catalisador em relação à Vazão dos Gases da Exaustão.

5.5. Influência da Variação do Ponto de Ignição na Potência e Consumo Específico de Combustível do Motor de Combustão Interna.

De acordo com Gunther e Kraus (1988) quando se tem uma composição uniforme da mistura, o tempo de ignição, que corresponde ao momento da inflamação da mistura até sua queima total, permanece constante. A referência da posição do eixo de manivelas e do pistão no ponto morto superior (PMS) em relação ao ponto de ignição, indica um ângulo em “graus do PMS”, que corresponde ao ângulo de ignição. Com a variação do ponto de ignição no MCI através do software ECM 2001, a potência e o consumo específico de combustível, tiveram comportamento como ilustrado na figura (8), onde com o crescente aumento do ponto de ignição para adiantado, proporcionou aumento na potência do MCI em 15% passando de 19.94kWh a 23.49kWh, enquanto o consumo específico de combustível diminuiu com o crescente ângulo de ignição para adiantado.

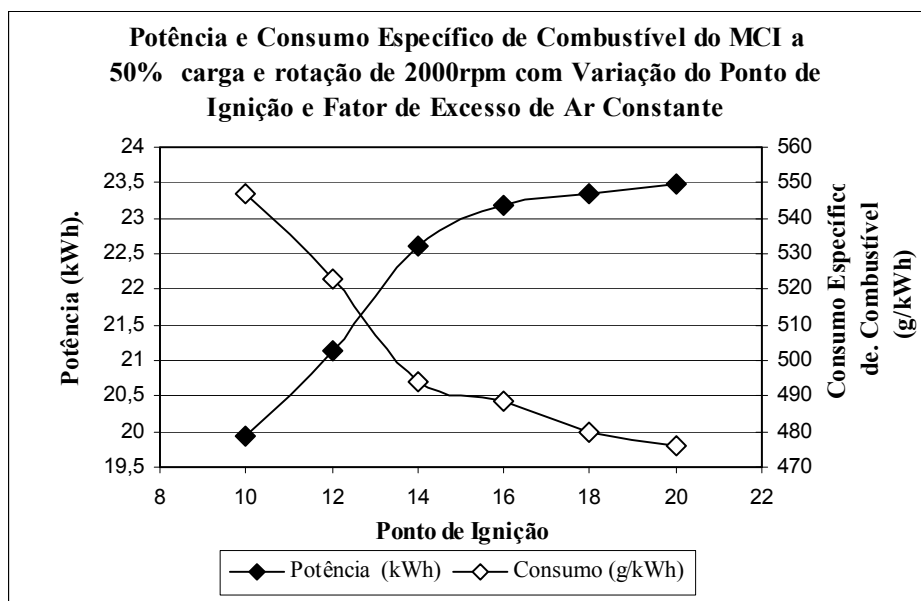


Figura 8. Potência e Consumo Específico do MCI em relação à Variação do Ponto de Ignição.

6. CONCLUSÃO

A análise das perdas de carga nos conversores catalíticos “A” e “B” foram determinadas experimentalmente e também através de um modelo matemático, com erro apreciável de 10%, revelaram que o catalisador desativado “A” provoca maiores perdas de potência no MCI, devido ao menor escoamento de ar e combustível para formação da mistura. Os resultados experimentais indicaram que o conversor catalítico “B” atende satisfatoriamente aos limites máximos de emissões proposta pelo PROCONVE 1997, quando o motor opera na razão estequiométrica. Os veículos não desenvolvidos com conversor catalítico devem sofrer ajustes na razão ar-combustível. A central eletrônica deve ser reprogramada para oferecer maior desempenho ao catalisador automotivo, promovendo melhor qualidade do ar atmosférico.

7. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa concedida e pelo financiamento do Projeto CNPq nº 460283/01-4 que permitiu a compra dos catalisadores, dos combustíveis e a montagem experimental.

8. REFERÊNCIAS

- BATA, R. M.; ROAN, V. P. Effects of ethanol and/or methanol in alcohol-gasoline blends on exhaust emissions. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, p. 432-438, 1989.
- BHATTACHARYYA, Souvik; RANDIP, Das K. Catalytic Control of Automotive Nox: A Review. *International Journal of Energy Research*, v.23, p.351-369, 1999.
- FOX, Robert W. et al. *Introdução à Mecânica dos Fluidos*. Quarta edição revista, p. 274-282, 1992.
- GÜNTHER, D.; KRAUS, B. Automotive Electric/Electronic Systems: Exhaust Emission Engineering. p.304-340, 1988.
- HEYWOOD, John B. *Internal Combustion Engines: Applied Thermo sciences*. New York, 1986.
- POULOPOULOS, S.G., SAMARAS, D.P., PHILIPPOPOULOS C.J. Regulated and Unregulated Emissions from the Internal Combustion Engine Operating on Ethanol-Containing Fuels: Atmospheric Environment, v.35, p.4399-4406, 2001.
- WARK, K.; WARNER, C. F.; DAVIS, W. T. *Air Pollution – Its Origin and Control*. Third edition. Addison Wesley Longman, USA, 1998.
- WYLEN, Gordon J. Van, SONNTAG, Richard E. *Fundamentos da Termodinâmica Clássica*. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1993.

ANALYSIS OF THE PERFORMANCE OF PLATIN/PALLADIUM AUTOMOTIVE CATALYSTS FOR GAS EMISSION CONTROL

Keyll Carlos Ribeiro Martins

Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão (CEFET-MA). Avenida Getulio Vargas, n.04 Monte Castelo, São Luis, Maranhão. Brasil. Tel. (55)(98) 218 9044. e-Mail: kmartins@sc.usp.br

Antonio Moreira dos Santos

Escola de Engenharia de São Carlos - USP. Av.Trabalhador Sãocarlense N 400, São Carlos, São Paulo. Brasil. Tel: (55)(16) 273 9414, FAX: (55)(16) 273 9402. e-Mail: asantos@sc.usp.br

José Antonio da Silva

Universidade Federal de São João del Rey. Pça Frei Orlando, 170, São João del Rey, Minas Gerais. Brasil. Tel: (55)(32) 3379 2617 – 2619. e-Mail: jant@funrei.br

Rodrigo Fernando Estella dos Santos

Escola de Engenharia de São Carlos - USP. Av.Trabalhador Sãocarlense N 400, São Carlos, São Paulo. Brasil. Tel: (55)(16) 273 9414, FAX: (55)(16) 273 9402. e-Mail: santosrf@sc.usp.br

This work of research aim analyzes process of formation of gas emissions in alcohol internal combustion engines and analyses factors that contribute to control those emissions in level established by legislation. Special attention was faced application of catalytic converters platin / palladium with auxiliary in the process of control emissions gas automotives. Assays dynamometric were realized of to analyses emission and control them, in conditions operation ales, in function of air-fuel ratio, point of ignition and rotation the catalytic converters contribute to reduction more of 80% of emissions gas that cause damage health, when observed that necessity of develop system of admission and exhaust of engines to receive catalysts out that provoke reduction considerable decrease of efficiency volumetric of engines.

Keywords: *catalytic converters, exhaust emission, emission control, catalytic efficiency, pressure drop.*