

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR ALVARO AUGUSTO
DE MATTOS LOURENÇO E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 26, 05, 10


ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Alvaro Augusto de Mattos Lourenço

Otimização de Sistema de Pós-Tratamento de Gases de Escape do Tipo Catalisadores Seletivos em Motores Diesel

Campinas, 2010

52/2010

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

OTIMIZAÇÃO DE SISTEMA DE PÓS-TRATAMENTO DE GASES
DE ESCAPE DO TIPO CATALISADORES SELETIVOS EM
MOTORES DIESEL

Autor: Álvaro Augusto de Mattos Lourenço
Orientador: Pedro Teixeira Lacava
Co-orientadora: Cristiane Aparecida Martins

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

L934o Lourenço, Álvaro Augusto de Mattos
Otimização de sistema de pós-tratamento de gases de escape do tipo catalisadores seletivos em motores diesel / Álvaro Augusto de Mattos Lourenço. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientadores: Pedro Teixeira Lacava, Cristiane Aparecida Martins.

Dissertação de Mestrado (Profissional) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Catalisadores. 2. Motor Diesel. 3. Ureia. 4. Amônia. I. Lacava, Pedro Teixeira. II. Martins, Cristiane Aparecida. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Diesel engines exhaust gas aftertreatment system evaluation - selective catalytic reduction

Palavras-chave em Inglês: Catalysts, Diesel Engine, Urea, Ammonia

Área de concentração: Motores

Titulação: Mestre em Engenharia Automobilística

Banca examinadora: Marcelo Moreira Ganzarolli, Luiz Gilberto Barreta

Data da defesa: 26/05/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

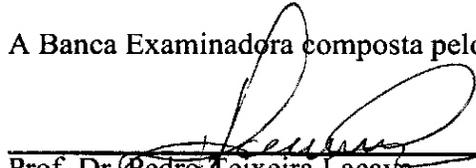
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO PROFISSIONAL

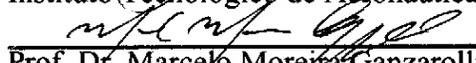
OTIMIZAÇÃO DE SISTEMA DE PÓS-TRATAMENTO DE GASES
DE ESCAPE DO TIPO CATALISADORES SELETIVOS EM
MOTORES DIESEL

Autor: Álvaro Augusto de Mattos Lourenço
Orientador: Pedro Teixeira Lacava
Co-orientadora: Cristiane Aparecida Martins

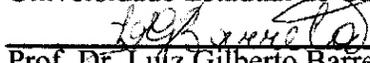
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta dissertação:



Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava
Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, Presidente



Prof. Dr. Marcelo Moreira Ganzarolli
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. Luiz Gilberto Barreta
Instituto de Estudos Avançados – IEAv

Dedicatória

Aos meus pais José Augusto de Mattos Lourenço e Maria Lúcia Moraes de Mattos Lourenço, por sempre acreditarem em mim e me darem a oportunidade de adquirir uma excelente formação acadêmica.

A minha esposa Laurene Painço Cardoso de Mattos Lourenço, por sua imensa compreensão durante as inúmeras horas ausente do convívio familiar dispensadas ao desenvolvimento desta dissertação.

Agradecimentos

Aos Professores Doutores Pedro Teixeira Lacava e Cristiane Aparecida Martins meus sinceros agradecimentos pela orientação, colaboração e apoio constantes.

Ao gerente Sr. Domingos Carapinha Filho e ao supervisor Sr. José Henrique Lazzarini da área de Engenharia de Performance e Emissões da MWM International Motores Ltda. que apoiaram de forma irrestrita esta iniciativa.

Aos engenheiros Giulliano Humberto Capana, Leandro Seizo Glovaski e Leonardo Coelho Bergantim por compartilharem seus conhecimentos em motores e em pós-tratamento.

Aos amigos e companheiros de mestrado Anderson Souza, André Sperl, Erwin Roschel, Sérgio Leal e Lucas Lázaro Squaiela, pelo apoio e amizade ao longo do curso.

“O sucesso está onde você enxerga, não pode ser um objetivo e sim uma consequência. Faça algo por amor e ele virá”.

Autor Desconhecido

Resumo

LOURENÇO, Álvaro Augusto de Mattos, *Otimização de Sistema de Pós-Tratamento de Gases de Escape do Tipo Catalisadores Seletivos em Motores Diesel*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 92 p. Tese (Mestrado)

A tecnologia de motores diesel tem sido guiada por legislações cada vez mais severas. Para cumprir estas legislações, os sistemas de controle de emissões estão se desenvolvendo rapidamente. Neste contexto, o desenvolvimento de sistemas de pós tratamento de gases de escape assume um papel bastante importante, porém o controle da emissão “In Cylinder” é primordial para o cumprimento das legislações futuras. Níveis de emissões cada vez mais severos, tempo de desenvolvimento extremamente reduzido, aliados ao compromisso entre consumo de combustível, ruído e dirigibilidade obrigam os fabricantes de motores diesel a buscar soluções rápidas, práticas e eficientes que os tornem competitivos. O presente trabalho tem como objetivo analisar o comportamento de diferentes tipos de agentes redutores de óxido nitroso utilizando um sistema de pós tratamento de gases de escape do tipo catalisador seletivo e diversos agentes redutores a base de uréia e formamida. Em relação à eficiência do sistema catalítico SCR quanto a redução de NOx, pode-se dizer que as misturas à base de uréia são as mais eficientes, porém são as que apresentam maiores valores de emissão de amônia. As misturas à base de formamida não apresentaram uma eficiência tão significativa como as misturas a base de uréia, porém os níveis de amônia produzidos por estas misturas é praticamente zero. Em relação às emissões de CO e HC, as misturas à base de formamida apresentaram aumento significativo na emissão destes dois gases, enquanto que nas misturas à base de uréia os valores permaneceram praticamente inalterados.

Palavras-chave: Catalisadores, Motor Diesel, Uréia, Amônia.

Abstract

LOURENÇO, Álvaro Augusto de Mattos, Diesel Engines Exhaust Gas Aftertreatment System Evaluation – Selective Catalytic Reduction. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 92 p. Dissertation (Master Degree in Automotive Engineering)

Diesel engine technology has been driven by stringent regulation. To fulfill this demands emission control systems are constantly improving. In this context exhaust gas aftertreatment development assumes an important role however the “In Cylinder” emission control is fundamental to comply with future legislations. Severe emissions levels, reduced development timing allied to the compromise among fuel consumption, noise and driveability require diesel engines manufacturers to look for fast, practical and efficient solutions to make it competitive. The current work aims to evaluate the behavior of different types of nitrous oxide reducing agents using a selective catalytic reduction aftertreatment system using several reducing agents based on urea and formamide. Regarding NO_x reduction the efficiency of the selective catalytic reduction system using mixtures of urea are the most efficient but also shows higher values of ammonia emission. Mixtures based on formamide did not show a significant efficiency as the mixtures based on urea but the ammonia levels produced by those mixtures are close to zero. Regarding CO and HC mixtures based on formamide showed a significant increase of these two gases while mixtures based on urea remained unchanged.

Keywords: Catalysts, Diesel Engine, Urea, Ammonia.

Índice

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Lista de figuras.....	xi
Lista de tabelas.....	xiv
Lista de Abreviaturas / Símbolos.....	xv
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 – Motivação.....	1
1.2 – Objetivos.....	2
Capítulo 2 – Fundamentos e Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 – Fundamentos.....	4
2.1.1 – História e Conceitos Básicos dos Motores Diesel.....	4
2.2 – Revisão Bibliográfica.....	17
2.2.1 – Redução Catalítica Seletiva (SCR).....	17
2.2.2 – Catalisadores Seletivos.....	18
2.2.3 – Tipos e Componentes.....	24
2.2.4 – Substratos Catalíticos.....	27
2.2.5 – Revestimentos Catalíticos e Materiais.....	27
2.2.6 – Métodos de Encapsulamento.....	29
2.2.7 – Redutores e Reações Catalíticas.....	31
2.2.7.1 – Amônia.....	31
2.2.7.2 – Uréia.....	35
2.2.7.3 – Formiato de Amônia.....	41
2.2.7.4 – Formamida.....	43
2.2.8 – Histórico.....	44
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	49
3.1 – Descrição Experimental.....	49
3.2 – Metodologia.....	54
3.3 – Parâmetros de Combustão e Condições de Contorno.....	58

Capítulo 4 – Resultados Experimentais	67
4.1 – Análises das Emissões de NO _x vs Amônia	68
4.2 – Análises das Emissões de CO	74
4.3 – Análises das Emissões de HC	78
4.4 – Análises das Emissões de CO ₂ e O ₂	81
Capítulo 5 – Conclusões e Desenvolvimentos Futuros.....	86
5.1 – Conclusões	86
5.2 – Desenvolvimentos Futuros.....	87
Referência bibliográfica	88

Lista de figuras

Figura 1.1 – Gráfico comparativo entre os níveis de emissões de NOx e Material Particulado da Norma Européia ao longo dos anos.....	2
Figura 2.1 – Rudolf Diesel. O inventor e responsável por uma tecnologia que revolucionou a história.....	5
Figura 2.2 – Esquema de um motor de combustão interna com arranjo cilindro e pistão	7
Figura 2.3 – Esquema de operação de um motor diesel quatro tempos	8
Figura 2.4 – Diferentes tipos de câmaras IDI.....	9
Figura 2.5 – Diferentes sistemas de motores DI com câmaras de combustão aberta e desenvolvida pelo fabricante de motores MAN	10
Figura 2.8 – Exemplo de energia de ativação entre reagentes e produtos	19
Figura 2.9 – Faixas de temperatura para diferentes tipos de catalisadores seletivos	25
Figura 2.10 – Componentes e materiais de um catalisador.....	26
Figura 2.11 – Substratos catalíticos, metálico e cerâmico	27
Figura 2.12 – Revestimentos catalíticos.....	28
Figura 2.13 – Fotografia de um catalisador após aplicação do revestimento feita com microscópio de elétrons.....	29
Figura 2.14 – Métodos mais importantes de encapsulamento de substratos catalíticos	30
Figura 2.15 – Relação entre a razão NH ₃ /NO _x , conversão de NO _x , temperatura e liberação de amônia não convertida para a atmosfera	34
Figura 2.16 – Ponto de congelamento da solução de uréia em função de sua concentração	37
Figura 2.17 – Decomposição da solução aquosa de uréia com uma concentração de 32%.....	42
Figura 2.18 – Experimento utilizado nos estudos de Jacob <i>et al</i> em 1990.	45

Figura 2.19 – Experimento utilizado nos estudos de Hammer et al em 2008.....	48
Figura 3.1 – Motor diesel utilizado nos ensaios instalado no banco de teste.....	49
Figura 3.2 – Bancada de emissões Horiba MEXA7100 DEGR utilizada nas medições de CO, CO ₂ , HC, NO _x e O ₂ nos ensaios realizados.....	51
Figura 3.3 – Configuração do sistema de pós-tratamento de gases de escape do tipo catalisadores seletivos utilizado nos ensaios.....	52
Figura 3.4 – Analisador de amônia e central de controle Siemens LDS6 com diodo laser	53
Figura 3.5 – Tubulação de escape, catalisador a base de vanádio e injetor utilizados nos ensaios.....	53
Figura 3.6 – Ciclo europeu estacionário ESC composto por 13 modos em função de rotação e carga respectivamente.	54
Figura 3.7 – Gráfico de Potência (%) em função de Rotação (rpm) para cálculo das Rotações A, B e C para a realização do ensaio de emissões do ciclo ESC	55
Figura 3.8 – Condições de contorno: temperatura de diesel, água e óleo lubrificante para os diferentes modos avaliados	59
Figura 3.9 – Esquema dos pontos de instrumentação de temperaturas e pressões no motor utilizado como objeto de estudo.....	60
Figura 3.10 – Condições de contorno: T1, T21, T22, T3 e T4 para os diferentes modos avaliados	61
Figura 3.11 – Condições de contorno: P1, P21, P22, P3 e P4 para os diferentes modos avaliados	62
Figura 3.12 – Valores de torque e potência para cada modo ensaiado.	63
Figura 3.13 – Parâmetros de combustão: início da injeção principal de combustível, quantidade de combustível na injeção principal, início da pré-injeção de combustível, quantidade de combustível na pré-injeção e pressão de injeção de combustível	64
Figura 3.14 – Vazão de escape para os diferentes modos ensaiados	65
Figura 3.15 – Temperaturas de entrada dos gases de escape no catalisador SCR utilizado nos ensaios.....	65
Figura 3.16 – Temperaturas de saída dos gases de escape no catalisador SCR utilizado nos ensaios.....	66
Figura 4.1 – Valores de NO _x pós-catalisador em ppm para o Modo 8	68
Figura 4.2 – Valores de NO _x pós-catalisador em ppm para o Modo 4	69

Figura 4.3 – Valores de NO _x pós-catalisador em ppm para o Modo 3	69
Figura 4.4 – Valores de NO _x pós-catalisador em ppm para o Modo 9	70
Figura 4.5 – Valores de Amônia em ppm para o Modo 8	70
Figura 4.6 – Valores de Amônia em ppm para o Modo 4	71
Figura 4.7 – Valores de Amônia em ppm para o Modo 3	71
Figura 4.8 – Valores de Amônia em ppm para o Modo 9	72
Figura 4.9 – Comparativo entre eficiências do sistema catalítico SCR para os diferentes agentes redutores nos diferentes modos ensaiados	74
Figura 4.10 – Valores de CO em ppm para o Modo 8	75
Figura 4.11 – Valores de CO em ppm para o Modo 4	75
Figura 4.12 – Valores de CO em ppm para o Modo 3	76
Figura 4.13 – Valores de CO em ppm para o Modo 9	76
Figura 4.14 – Valores de HC em ppm para o Modo 8	78
Figura 4.15 – Valores de HC em ppm para o Modo 4	79
Figura 4.16 – Valores de HC em ppm para o Modo 3	79
Figura 4.17 – Valores de HC em ppm para o Modo 9	80
Figura 4.18 – Valores de CO ₂ em % para o Modo 8	81
Figura 4.19 – Valores de CO ₂ em % para o Modo 4	81
Figura 4.20 – Valores de CO ₂ em % para o Modo 3	82
Figura 4.21 – Valores de CO ₂ em % para o Modo 9	82
Figura 4.22 – Valores de O ₂ em % para o Modo 8	83
Figura 4.23 – Valores de O ₂ em % para o Modo 4	83
Figura 4.24 – Valores de O ₂ em % para o Modo 3	84
Figura 4.25 – Valores de O ₂ em % para o Modo 9	84

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens dos motores diesel	16
Tabela 2.2 – Diferentes tecnologias de catalisadores e suas respectivas faixas de trabalho.....	26
Tabela 2.3 – Especificações da solução aquosa de uréia para sistemas SCR	39
Tabela 3.1 – Características gerais do motor diesel utilizado como objeto de estudo para redução de NO _x a partir de um sistema SCR.	50
Tabela 3.2 – Ciclo europeu estacionário ESC composto por 13 modos em função de rotação e carga respectivamente.	55
Tabela 3.3 – Vazão de agente redutor em g/h para cada modo em estudo em função dos valores teóricos de Alpha.	57
Tabela 3.4 – Tabela Excel utilizada na coleta de dados a partir de rotação, torque e vazão do agente redutor	58
Tabela 4.1 – Valores de temperatura dos gases de escape no coletor de escape (T3), após a turbina (T4) e antes e depois do catalisador seletivo	68
Tabela 4.2 – Emissão de CO (ppm) em função da quantidade de agente redutor em g/h para os quatro modos avaliados.....	77

Lista de Abreviaturas / Símbolos

°APMS – Ângulo do Virabrequim Antes do Ponto Morto Superior

Al_2O_3 – Óxido de Alumínio

CO – Monóxido de Carbono

CO_2 – Dióxido de Carbono

Cu – Cobre

DI – Injeção Direta (*Direct Injection*)

DIF – Diferença entre Início da Injeção Principal e Início da Pré-Injeção

DOC – Catalisador de Oxidação

ESC – Ciclo Europeu Estacionário (*European Stationary Cycle*)

ETC – Ciclo Europeu Transiente (*European Transient Cycle*)

FID – Detector de Ionização de Chama (*Flame Ionization Detector*)

HC – Hidrocarboneto

HCN – Cianeto de Hidrogênio

HCONH_2 – Formamida

HNCO – Ácido Isociânico

H – Hidrogênio

HCOO.NH_4 – Formiato de Amônia

$\text{H}_2\text{N.CO.NH}_2$ – Uréia

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

H₂O – Água

IDI – Injeção Indireta (*Indirect Injection*)

LNC – (*Lean NO_x Catalyst*)

Mg/stk – Mligramas por Injeção

MP – Material Particulado

MoO₃ – Trióxido de Molibdênio

NDIR – Análise Infra-Vermelho (*Non-dispersive infra-red analysis*)

Nhi – Rotação calculada a partir da potência máxima declarada (70% acima)

Nlo – Rotação calculada a partir da potência máxima declarada (50% abaixo)

NH₃ – Amônia

NH₄NO₃ – Nitrato de Amônia

NO – Óxido Nítrico

NO₂ – Dióxido de Nitrogênio

NO_x – Óxido Nitroso

N₂ – Nitrogênio

N₂O – Óxido Nitroso

P.A. – Substância Pura

PMS – Ponto Morto Superior

PMI – Ponto Morto Inferior

Pt – Platina

PWM – Módulo de Largura de Pulso (*Pulse Width Modulation*)

SCR – Redução Catalítica Seletiva (*Selective Catalytic Reduction*)

SO₂ – Dióxido de Enxofre

SO_3 – Óxido Sulfúrico

TiO_2 – Dióxido de Titânio

V_2O_5 – Pentóxido de Vanádio

ZSM5 – Zeólita

WO_3 – Trióxido de Tungstênio

Capítulo 1 – Introdução

Neste primeiro capítulo são apresentados os fatores que levaram ao desenvolvimento do presente trabalho, bem como seus objetivos.

1.1 – Motivação

A qualidade do ar, presente nas grandes cidades, tem sido uma das grandes preocupações das últimas décadas. Genericamente, as fontes poluidoras podem ser divididas em estacionárias e móveis. As estacionárias incluem as emissões de chaminés de fábricas, queima de óleo cru nas indústrias, incineradores domésticos, entre outras; enquanto as móveis compreendem os diversos meios de transporte, entre eles os caminhões, ônibus e automóveis. As cinco principais espécies de poluentes emitidas por fontes de combustão, estacionárias ou móveis, são o monóxido de carbono, compostos orgânicos (hidrocarbonetos não queimados ou apenas parcialmente queimados), óxidos sulfurosos, material particulado e óxidos de nitrogênio.

Órgãos governamentais em todo o mundo têm atuado como agentes controladores, com o intuito de impor a redução da poluição do ar. Assim, órgãos como CETESB, EPA, entre outros, estabelecem normas de emissões como PROCONVE, EPA2010 e Euro V, obrigando os fabricantes de motores e veículos a buscar soluções tecnológicas, capazes de reduzir os níveis de emissões de poluentes. Como exemplo, a Figura 1.1 ilustra a evolução dos níveis aceitáveis de NO_x e material particulado desde 1992 conforme a norma européia.

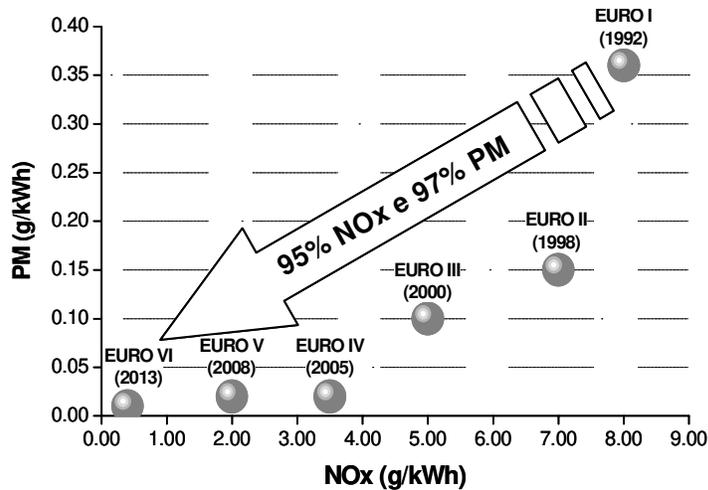


Figura 1.1 – Gráfico comparativo entre os níveis de emissões de NOx e Material Particulado da Norma Européia ao longo dos anos

Percebe-se pela Figura 1.1, que as exigências atuais quase beiram a anulação dos poluentes. Para cumprir com tais limites, diferentes tecnologias envolvendo diferentes abordagens, têm sido usadas. As técnicas se dividem entre aquelas em que o controle é feito durante a combustão e aquelas onde o controle é feito após a combustão. Deve-se considerar, que embora uma técnica possa resultar na anulação de um determinado poluente, pode ocorrer o aumento de outro. Espécies poluentes como monóxido de carbono, compostos orgânicos e particulados, têm a formação e destruição inerente ao próprio processo de combustão. A formação de outros poluentes, como os óxidos sulfurosos e os óxidos de nitrogênio, ocorre em ambiente permeado por reações de combustão, ou mesmo com mecanismos acelerados por espécies intermediárias provenientes do processo. Assim, de uma forma ou outra, toda a química de poluentes está interligada ao processo de combustão.

1.2 - Objetivos

A tecnologia de motores diesel tem sido guiada por legislações cada vez mais severas. Para cumprir com estas legislações os sistemas de controle de emissões estão se desenvolvendo rapidamente.

Neste contexto, o controle das emissões gasosas provenientes da combustão, por intermédio de tecnologias como elevadas pressões de injeção, aplicação de sistemas de recirculação de gases de escape, entre outras, assume um papel bastante importante; porém o desenvolvimento de sistemas de pós-tratamento de gases de escape, é primordial para o cumprimento das legislações futuras.

Níveis de emissões cada vez mais baixos, tempos de desenvolvimentos extremamente reduzidos e o compromisso entre consumo de combustível, ruído e dirigibilidade obrigam os fabricantes de motores diesel a buscar soluções rápidas, práticas e eficientes que os tornem competitivos.

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo analisar o comportamento de diferentes tipos de agentes redutores, por intermédio de uma das soluções tecnológicas de pós-combustão, cujo foco primário é a redução de emissão de NO_x . Esta solução tecnológica é denominada Redução Catalítica Seletiva (SCR) e será aplicada em um motor diesel de 4 cilindros em linha com cilindrada total de 4,7 litros, utilizando o ciclo de emissões europeu estacionário denominado ESC (*European Stationary Cycle*) como referência para as análises.

Outra proposta do trabalho, além de analisar a redução de NO_x , é também conhecer os efeitos da aplicação da tecnologia de pós-tratamento nos demais gases, provenientes da combustão ou presentes nos gases de escape após o sistema de redução catalítica seletiva como CO , CO_2 , HC , O_2 e Amônia.

Além desse capítulo introdutório, a presente dissertação apresenta ainda mais quatro capítulos. No capítulo 2, faz-se uma revisão bibliográfica sobre os principais temas que cercam o assunto do trabalho. O capítulo 3, apresenta os materiais e métodos utilizados no trabalho experimental. Os resultados são apresentados e comentados no capítulo 4 e as conclusões e desenvolvimentos futuros, apresentados no capítulo 5.

Capítulo 2 – Fundamentos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados a história, o funcionamento e os conceitos básicos tanto dos motores diesel como dos sistemas de redução catalítica seletiva, além de um breve histórico, em ordem cronológica, dos trabalhos mais importantes e recentes relacionados ao tema de redução de NO_x em sistemas catalíticos.

2.1 Fundamentos

2.1.1 História e Conceitos Básicos dos Motores Diesel

O engenheiro mecânico Rudolf Christian Karl Diesel, mais conhecido pela invenção do motor que leva o seu nome, nasceu na França em 1858 e em 1890 recebeu inúmeras patentes por sua invenção, um motor de combustão interna altamente eficiente com ignição por compressão (em 30 de Março de 1895, patente Alemã n° 86.633 e em 9 de Agosto de 1898, patente Americana n° 608.845). Sua invenção surgiu quando os motores a vapor eram a fonte predominante de energia, nas indústrias de grande porte. O primeiro protótipo do motor surgiu em Agosto de 1893, depois de 13 anos de intensos desenvolvimentos. Dois anos depois, no último dia do ano de 1896, o engenheiro apresentou um novo modelo com um rendimento mecânico teórico espetacular de 75,6%, enquanto que os motores a vapor da época tinham um rendimento de aproximadamente 10%.



Figura 2.1 – Rudolf Diesel. O inventor e responsável por uma tecnologia que revolucionou a história

O desenvolvimento da invenção de Diesel necessitou de mais tempo e trabalho para se tornar um sucesso comercial ao qual estava destinado. Muitos engenheiros e projetistas se juntaram ao grupo, para tornar comercialmente viável o projeto inicialmente criado por Diesel. Diesel por outro lado, começou a se sentir ameaçado pelo processo de desenvolvimento e muitas vezes, não conseguia encontrar uma linguagem comum para lidar com os engenheiros envolvidos no desenvolvimento da sua invenção. Suas tentativas de promover no mercado um motor que ainda não estava totalmente pronto para ser comercializado, o levaram a uma crise nervosa. Em 1913, profundamente perturbado com as críticas que recebia ao desenvolver sua invenção, acabou misteriosamente desaparecendo de um navio durante uma viagem à Inglaterra, possivelmente vindo a cometer o suicídio.

Mesmo no início, a invenção de Diesel semeou discórdia e inveja entre seus rivais, pois sua invenção era visivelmente superior às outras formas de energia utilizadas na época. Era certamente muito mais eficiente do que a máquina a vapor de Watt e era a maior ameaça às indústrias de carvão da Inglaterra.

Entre todos os motores de combustão interna conhecidos atualmente, o motor diesel ainda é o mais eficiente. Isso significa dizer que extrai a maior quantidade de energia de uma quantidade específica de combustível.

O motor diesel é um motor de combustão interna inventado no final do século 19, com o objetivo de produzir energia mecânica, a partir de energia química armazenada nos combustíveis. Utilizam um arranjo convencional de cilindros e pistões encontrado em outros tipos de motores de combustão interna, como os motores a gasolina, porém existem pequenas diferenças entre eles e os motores a gasolina. Conceitualmente, os motores diesel atingem elevado desempenho e excelente consumo de combustível, comprimindo o ar existente dentro do cilindro a elevadas pressões e injetando uma pequena quantidade de combustível no ar altamente comprimido. Temperaturas geradas durante a compressão do ar fazem com que esta pequena quantidade de combustível pulverizado evapore. Misturar o combustível pulverizado com o ar quente existente na câmara de combustão, faz com que o combustível vaporizado atinja sua temperatura de auto-ignição e queime, liberando assim, a energia antes armazenada.

Os motores diesel de combustão interna podem ser basicamente de dois tipos: dois ou quatro tempos.

Por definição, motores dois tempos necessitam de dois tempos para cada ciclo completo de combustão, onde ar é admitido pouco antes do início da compressão e os gases de escape são expelidos próximos ao término do ciclo de expansão. Motores dois tempos normalmente são menores do que os motores quatro tempos, mesmo apresentando a mesma potência de saída. Adicionalmente apresentam potência específica (potência de saída por unidade de peso) superior aos motores quatro tempos, porém são menos eficientes do que os motores quatro tempos e a principal razão é que nos motores dois tempos, o ar admitido é normalmente desperdiçado durante a combustão, ou seja, parte do ar que foi comprimido escapa juntamente com os gases de escape, perdendo assim parte do combustível. Este processo é também chamado de curto-circuito, onde uma pequena quantidade de ar admitido é retirada do processo de combustão e vai diretamente para o sistema de escape. Motores dois tempos são muito populares em aplicações

onde motores pequenos de um ou dois cilindros são necessários. A ênfase neste trabalho será dada a motores quatro tempos.

Os motores quatro tempos necessitam de quatro tempos para cada ciclo completo de combustão. No primeiro ciclo, ciclo de admissão, o pistão se movimenta do ponto morto superior (PMS) ao ponto morto inferior (PMI), conforme esquema de um motor de combustão interna com arranjo cilindro e pistão mostrado na figura 2.2. Durante quase todo o ciclo de admissão, ar filtrado é induzido para dentro do cilindro. No segundo ciclo, o ar que foi induzido para dentro do cilindro é comprimido durante o deslocamento do pistão do PMI para o PMS. Este segundo ciclo é conhecido como ciclo de compressão, onde o ar existente dentro do cilindro é comprimido e aquecido, a uma temperatura normalmente acima da temperatura de auto-ignição do combustível injetado no cilindro próximo ao PMS. Com a queima do combustível, a energia em forma de calor é liberada aumentando a pressão dentro do cilindro. Esta liberação de energia aumenta a pressão no cilindro que é aplicada à superfície do pistão, fazendo com que ele retorne ao PMI. Este ciclo é conhecido como ciclo de expansão, ciclo de potência ou ainda ciclo de trabalho, pois é neste ciclo que a expansão dos gases produz trabalho aplicando pressão à superfície do pistão.

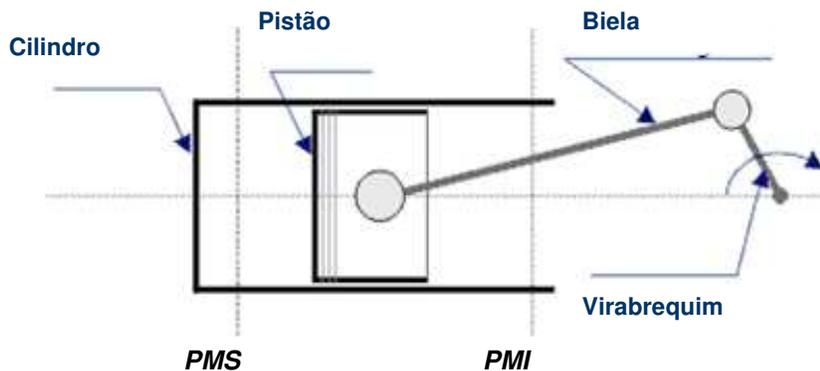


Figura 2.2 – Esquema de um motor de combustão interna com arranjo cilindro e pistão

O último dos ciclos é o ciclo de exaustão, onde os produtos da combustão são expelidos para o sistema de escape e conseqüentemente para a atmosfera. A figura 2.3 representa os quatro ciclos de combustão presentes em um motor diesel quatro tempos.

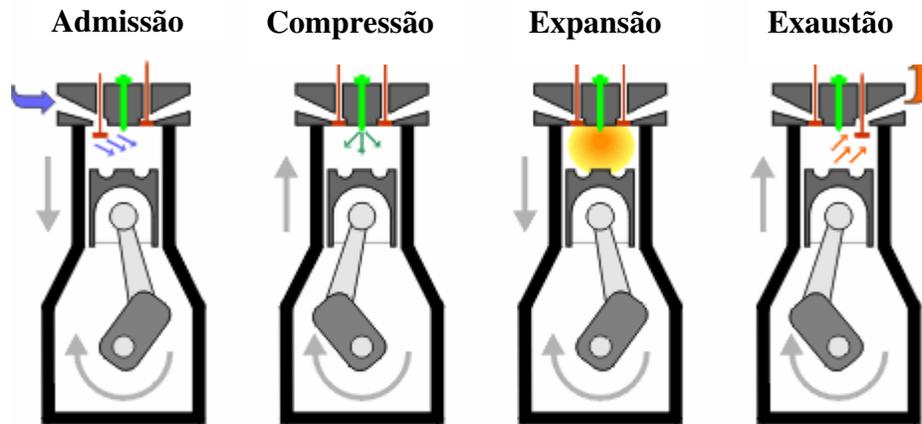


Figura 2.3 – Esquema de operação de um motor diesel quatro tempos

Existem dois tipos básicos de motores quatro tempos. Motores com injeção direta (DI) e motores com injeção indireta (IDI). Nos motores com injeção indireta, o combustível é injetado em uma pré-câmara conectada à câmara de combustão principal, por intermédio de uma passagem relativamente estreita, conhecida como garganta. Motores com pré-câmara ou motores IDI são normalmente chamados de motores com câmaras divididas. Uma vela aquecedora é usualmente instalada na pré-câmara auxiliando em partidas a frio, onde o spray de combustível entra em contato com a extremidade incandescente da vela aquecedora e dá início à combustão. Produtos gasosos correm pela garganta da pré-câmara conectando as duas seções da câmara dividida e continuam os processos de oxidação na câmara principal. A combustão na pré-câmara é tão intensa e violenta que os gases resultantes da combustão passam pela garganta da pré-câmara, desenvolvendo assim, um escoamento altamente turbulento na câmara principal. Esta turbulência é adicionada à mistura de ar na câmara principal com o combustível ainda não queimado, bem como aos produtos resultantes da combustão na pré-câmara. O mesmo fenômeno ocorre na direção oposta, ou seja, quando o ar da câmara principal direciona-se para a pré-câmara através da garganta durante o ciclo de compressão. A energia cinética do ar direcionando-se para a pré-câmara cria uma turbulência adicional na mistura ar/combustível, proporcionando assim, uma combustão adequada. Portanto, a pressão de injeção em motores IDI não precisa ser extremamente elevada, pois a mistura depende muito mais da energia cinética, do que da pulverização do combustível.

A figura 2.4 mostra três diferentes tipos de pré-câmaras. Elas representam várias formas, comprimentos e profundidades da área da garganta, mas todas têm algumas características em comum. Todas têm uma vela aquecedora para auxiliar a partida a frio e todas têm uma garganta de conexão entre a pré-câmara e a câmara principal, fato que tem um papel adverso na eficiência dos motores. O fluxo de ar durante o ciclo de compressão no volume da pré-câmara é impedido pela presença da garganta, fato que aumenta as perdas por bombeamento, diminuindo assim, a eficiência deste conceito. Outra característica comum a todos os projetos de motores com pré-câmaras, é a elevada superfície de contato entre as pré-câmaras e o líquido de arrefecimento, o que leva a elevadas perdas térmicas.

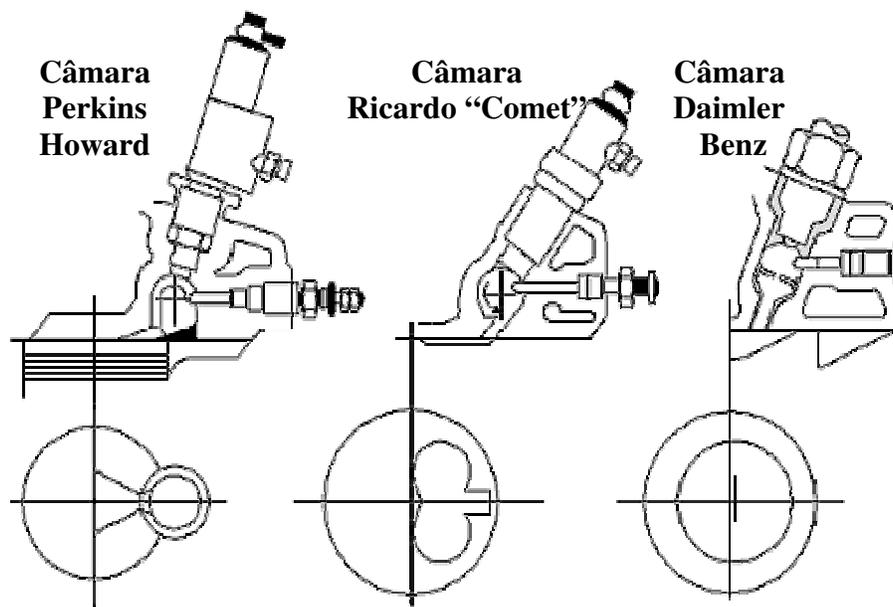


Figura 2.4 – Diferentes tipos de câmaras IDI

Motores diesel com pré-câmaras têm várias outras desvantagens, como baixa eficiência térmica, super aquecimento no topo do pistão e em alguns casos até super aquecimento das válvulas, causando danos a componentes críticos, além de uma rápida deteriorização do óleo lubrificante.

Por outro lado, motores com pré-câmaras apresentam baixos níveis de ruído, característica que está diretamente ligada aos baixos níveis de pressão de injeção, pressão de combustão e temperaturas. Todos estes atributos fazem do uso das pré-câmaras ideal para veículos de passeio onde o conforto tem prioridade. Desenvolvimentos recentes nos sistemas de injeção, bem como

economia de combustível, tem possibilitado aos motores com injeção direta participarem ativamente deste segmento.

Uma definição simples para motores com injeção direta, é que o combustível é diretamente injetado na câmara de combustão. Nestes motores, a câmara de combustão é normalmente em forma de taça e na direção do pino do pistão, como mostrado na figura 2.5.

A eficiência da combustão depende basicamente da preparação da mistura entre o ar e o combustível. Contudo, esforços significativos são gastos no projeto de sistemas de combustão e na combinação da câmara de combustão, como as características do spray de combustível para aperfeiçoar não somente o desempenho do motor, mas principalmente suas emissões gasosas. Tendo-se em vista que a preparação da mistura ar/combustível nestes motores não depende da energia cinética do spray do combustível, a pressão de injeção e a geometria dos orifícios dos injetores (diâmetro e comprimento) são mais importantes em motores DI do que nos motores IDI.

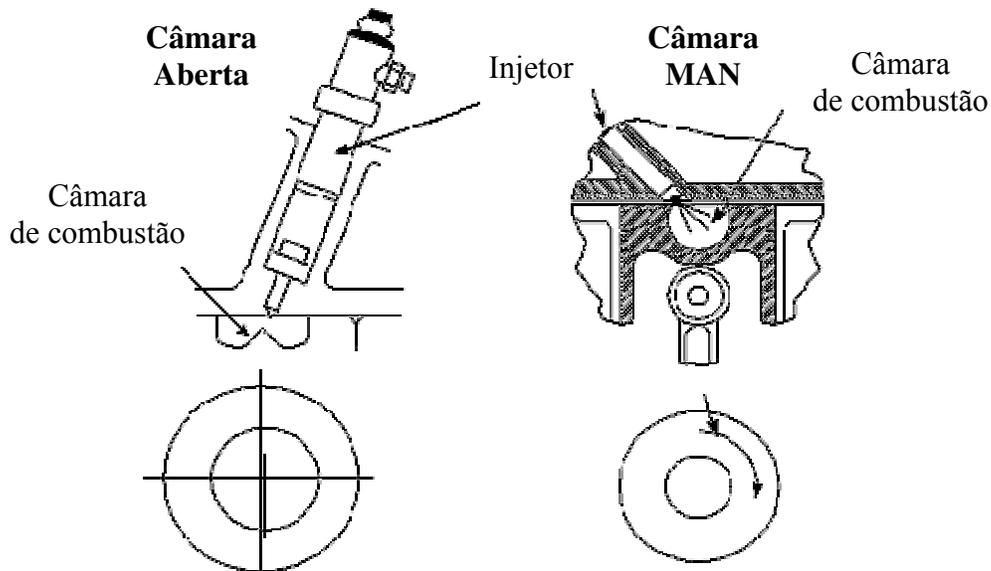


Figura 2.5 – Diferentes sistemas de motores DI com câmaras de combustão aberta e desenvolvida pelo fabricante de motores MAN

A ausência de câmara de combustão dividida faz com que os sistemas DI apresentem menores perdas por bombeamento, oferecendo também menores perdas térmicas em função de reduzidas áreas de contato entre a câmara e o líquido de arrefecimento. Estas características contribuem para que os motores DI apresentem consumo de combustível na ordem de 10 a 15%

menor do que os motores IDI. Por esta razão, a maior parte dos motores diesel modernos utiliza os sistemas de injeção direta.

Além da vantagem da economia de combustível já mencionada anteriormente, os motores diesel de uma forma geral apresentam outras vantagens importantes, como as menores emissões gasosas.

Ao contrário dos motores à gasolina, onde a mistura ar/combustível é predominantemente homogênea, os motores diesel são heterogêneos por natureza, onde diesel é injetado no cilindro preenchido por ar comprimido a alta temperatura e emissões são formadas a partir da combustão desta mistura, dependendo não só das condições durante a combustão, mas também durante o ciclo de expansão, principalmente próximo a abertura da válvula de escape. A preparação da mistura durante o período que antecede a combustão, a qualidade da queima, a duração do período de expansão e as características de projeto do motor, têm um papel importantíssimo na formação das emissões. Essencialmente, a concentração de diferentes tipos de emissões nos gases de escape, é resultado da formação e das reações químicas neste sistema. Produtos resultantes de uma combustão incompleta, formados durante períodos iniciais do mecanismo reacional de combustão, são oxidados posteriormente durante o ciclo de expansão. A mistura de hidrocarbonetos não queimados com gases oxidantes, alta temperatura na câmara de combustão e um tempo adequado para o processo de oxidação permitem uma combustão mais completa. HC, CO, NO_x e MP são os produtos mais importantes da combustão do ponto de vista de controle das emissões de impacto local.

HC nos motores diesel são compostos basicamente por duas parcelas: moléculas de combustível decompostas e óleo lubrificante. As principais fontes da primeira parcela mencionada são a mistura ar/combustível e tamanho excessivo de partículas (gotas) de combustível geradas ao final da injeção. Em geral, hidrocarbonetos não queimados são relacionados à região de mistura com razão de equivalência ar/combustível relativamente “pobre”, ou seja, regiões onde existe um excesso de ar, geometria do spray de combustível, quantidade de combustível injetada nas paredes do cilindro e pós-injeção. Obviamente, o projeto do motor e as condições de operação têm também um papel importante na formação e oxidação das moléculas de hidrocarbonetos.

O CO é um produto intermediário da combustão dos hidrocarbonetos. Formado principalmente devido à combustão incompleta, que ocorre em função da falta de oxidantes e a baixas temperaturas. Durante a combustão, quando esta se dá de forma completa, ocorre a oxidação de CO em CO₂ por reações entre o CO e vários oxidantes, principalmente através de compostos hidrogenados como o OH . Se estas reações são incompletas devido à falta de oxidantes ou devido à baixa temperatura, não ocorre a oxidação do CO, fazendo assim com que o motor emita grandes quantidades deste gás.

A combustão de misturas com razão de equivalência ar/combustível “ricas” normalmente produz grandes quantidades de CO, mas como a combustão em motores diesel é normalmente “pobre”, as emissões de CO nos motores diesel são extremamente baixas.

Nas emissões de motores de combustão interna, NO_x refere-se à classe de compostos chamados óxidos de nitrogênio. Nas emissões de motores diesel, NO é normalmente o mais abundante óxido de nitrogênio e constitui de 70 a 90% do total de NO_x. NO₂ também aparece em níveis significativos, mas em quantidades bem menores que o NO.

Para os dois compostos principais das emissões de NO_x, NO formado a partir do processo de combustão e o NO₂ formado a partir do NO, existem alguns mecanismos responsáveis pela formação do NO durante o processo de combustão. Estes mecanismos são fortemente afetados pela temperatura, pressão, condições da chama e concentrações dos demais componentes na combustão.

Aumentar a carga em motores diesel naturalmente aspirados, implica um aumento na quantidade de combustível injetada para a mesma quantidade de ar induzida a uma rotação constante. Quanto maior a quantidade de combustível queimado, mais calor é gerado e pode-se observar um aumento significativo de temperatura no cilindro. Maiores temperaturas produzem energia suficiente para que ocorram os mecanismos de reações químicas, causando assim maiores formações de NO_x. Aumentando-se a pressão de injeção, tende-se a melhorar a atomização do combustível. A presença de gotículas menores devido a uma melhor atomização, melhora a eficiência da combustão, liberando assim maior quantidade de calor e conseqüentemente

aumentando a temperatura no cilindro. Em geral, altas temperaturas levam a maiores formações de NO.

Definido como qualquer partícula presente no sistema de escape de um motor de combustão interna, que pode ser retida em um filtro a temperaturas iguais ou inferiores a 52°C, o Material Particulado (MP) não é uma espécie fisicamente bem definida.

Em geral, o MP é obtido a partir de substâncias orgânicas e inorgânicas induzidas ao motor junto ao ar e ao combustível. Um dos principais constituintes do material particulado são as partículas de carbono, resultantes dos processos de combustão heterogêneos nos motores diesel. Poeira, presente no ar ambiente ou material inorgânico presente nos combustíveis ou nos aditivos, pode aparecer como forma de MP no sistema de escape. Também, metais provenientes de desgaste dos componentes do motor podem ser levados pelo óleo lubrificante e, eventualmente migrarem para o sistema de escape, podendo ser retidos no filtro de material particulado, durante os ensaios de emissões.

A presença de enxofre no combustível e o óleo lubrificante contribuem para a formação das partículas de sulfato, que por sua característica de reter umidade, podem dobrar a sua massa, aumentando assim, a quantidade de material particulado retida no filtro.

Finalmente, hidrocarbonetos evaporados e seus derivados são também incluídos nas emissões de material particulado. Esta fração, também chamada de fração orgânica solúvel, é composta basicamente de derivados de óleo lubrificante presentes nos hidrocarbonetos.

O óleo lubrificante presente na câmara de combustão proveniente de desgaste excessivo na parede do cilindro e desgaste dos anéis de pistão pode ser a fonte principal de consumo de óleo lubrificante nos motores diesel.

A presença de fumaça no sistema de escape dos motores diesel é um indicativo de uma combustão “rica” resultante de uma relação de equivalência ar/combustível extremamente baixa, ou combustível parcialmente evaporado durante condições de partida a frio. A emissão de

fumaça, na forma de fumaça escurecida é um dos principais vilões dos motores diesel, dando a eles a reputação de serem motores extremamente poluentes.

A fumaça pode estar em forma de partículas, tanto sólidas como líquidas suspensas nos gases presentes no sistema de escape dos motores diesel. Ela pode ser classificada como:

- Branca em sua aparência, consistindo em uma mistura de combustível e partículas de óleo lubrificante não queimadas. Este tipo de fumaça é geralmente chamado de fumaça líquida.
- Preta em sua aparência, consistindo em partículas sólidas de carbono resultado de uma combustão incompleta do combustível. Este tipo de fumaça é geralmente chamado de fuligem.

Em casos onde existe um consumo excessivo de óleo lubrificante, a fumaça emitida apresenta uma coloração azul ou cinza. A presença deste tipo de fumaça é um indicativo de que o motor atingiu um ponto em que necessita ser submetido à manutenção. Porém, combustível não queimado, pode também apresentar coloração azulada, se o tamanho da partícula de combustível ultrapassa 0,5 microm. Por outro lado, a presença de fumaça branca é principalmente resultado de baixas temperaturas na câmara de combustão durante o período de injeção de combustível. Este fenômeno é facilmente observado durante partidas a frio ou em elevadas altitudes em função da rarefação do ar. Esta fumaça branca tende a desaparecer quando o motor finalmente aquece. Fumaça branca pode também ser resultado de injeções muito atrasadas ou provenientes de falha de projeto, onde o motor apresenta razão de compressão muito baixa.

As causas principais de fumaça preta excessiva são a falta de manutenção dos filtros de ar e dos injetores. Estas partículas apresentam tamanho na ordem de 0,02 a 0,12 microm.

Outra vantagem dos motores diesel além de sua elevada eficiência, é a sua durabilidade. A razão de compressão em motores diesel é aproximadamente duas vezes maior do que em motores a gasolina. Isto faz com que a liberação de calor em motores diesel ocorra a rotações menores do que nos motores a gasolina. Juntamente com a liberação de calor, uma quantidade maior de torque é produzida a rotações mais baixas, necessitando assim de um projeto mais robusto. Por

esta razão, os motores diesel são conhecidos por sua durabilidade e vida útil na ordem de três a quatro vezes superiores aos motores a gasolina. Em aplicações em veículos pesados chamados de *heavy-duty*, é comum encontrarmos motores que conseguem atingir a marca de um milhão de quilômetros antes de serem submetidos à manutenção.

Uma das maiores razões para a popularidade dos motores diesel em aplicações comerciais, é sua superior confiabilidade. Estes motores apresentam menores índices de manutenção quando comparados aos motores à gasolina. Isto se deve, basicamente, à ausência de velas de ignição, distribuidor e sistema de ignição que tendem a apresentar maiores falhas e exigem manutenções mais freqüentes do que os componentes mecânicos, sistemas eletrônicos utilizados atualmente e também devido a menores rotações de trabalho.

A potência de saída de um motor é proporcional ao seu torque e rotação. Motores diesel produzem mais torque a rotações mais baixas, se comparados aos motores à gasolina. Portanto, a potência máxima de um motor diesel é produzida a baixas rotações e nessas condições as perdas por atrito são reduzidas, o que aumenta sua eficiência mecânica e conseqüentemente sua vida útil.

O diesel entra em combustão com mais dificuldade do que a gasolina, portanto, seu manuseio e armazenamento são mais seguros e também é menos volátil do que a gasolina, não evaporando instantaneamente, reduzindo assim as chances de uma liberação excessiva de hidrocarbonetos no meio ambiente durante seu transporte.

A razão de compressão adquire sua importância nos motores diesel devido a sua relação com a eficiência térmica. Ou seja, quanto maior a razão de compressão, maior a eficiência térmica de um motor, contudo, não devemos analisar apenas a eficiência térmica, pois ela é somente uma parcela dentro de todas as demais eficiências contidas em um motor, como por exemplo, as eficiências mecânica, volumétrica e termodinâmica. A eficiência global pode ser calculada com base na potência de saída e o combustível total utilizado. A tabela 2.1 apresenta as vantagens e desvantagens dos motores diesel.

Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens dos motores diesel

Vantagens	Desvantagens
Consumo de combustível	Ruído *
Durabilidade	Peso
Baixa emissão de HC * / CO *	Elevado NOx *
Torque elevado	Elevado Material Particulado *
Confiabilidade	Rotação Baixa
Baixo custo do combustível	Alto custo do motor
Baixo custo de manutenção	Baixa temperatura de escape **
* Regulamentado	
** Significativo para sistemas de pós tratamento de gases e eficiência do turbocompressor	

Emissões em motores diesel podem ser controladas aplicando-se diferentes tecnologias em dois momentos distintos. O primeiro podendo ser feito durante o processo de combustão propriamente dito, como injeções de combustível com pressões de injeção cada vez maiores, elevadas pressões provenientes dos turbo-compressores, aplicação de recirculação de gases de escape, entre outros. Ou em um segundo momento, chamado de pós-tratamento dos gases de escape, onde diferentes tecnologias como catalisadores de oxidação, filtro de material particulado e catalisadores seletivos, podem ser aplicadas. A ênfase neste trabalho será dada ao sistema de pós-tratamento de gases de escape do tipo catalisadores seletivos.

2.2 Revisão Bibliográfica

2.2.1 – Redução Catalítica Seletiva (SCR)

O NO_x emitido durante o processo de combustão, depende de inúmeros fatores como a composição do combustível, o modo de operação, a câmara de combustão, entre outras variáveis. Cada fator pode ser significativo em relação ao nível final de NO_x . Algumas das técnicas de controle tiram vantagem do mecanismo cinético de formação de NO_x em contato com agentes que atuando de diferentes maneiras, conduzem a redução ou total eliminação do NO_x .

No processo de Redução Catalítica Seletiva (SCR), o NO_x reage com a amônia, que é injetada antes do catalisador no fluxo dos gases de escape provenientes da combustão em motores diesel. Diferentes sistemas catalíticos baseados em platina, óxido de vanádio ou zeólitos têm diferentes faixas de operação em função da temperatura e devem ser cuidadosamente selecionados. A amônia tem sido utilizada há anos em processos industriais, em motores diesel estacionários, bem como em motores marítimos.

Redução Catalítica Seletiva de NO_x através de compostos nitrogenados como amônia e uréia, comumente chamados de SCR, foi desenvolvida e comprovada em aplicações estacionárias. A tecnologia SCR foi aplicada pela primeira vez em centrais térmicas de geração de energia no Japão, por volta de 1970, seguida também por aplicações em centrais térmicas utilizadas na Europa, desde meados da década de 1980. Nos Estados Unidos, os sistemas SCR foram introduzidos para turbinas a gás na década de 1990, apresentando um enorme potencial de controle de NO_x em centrais térmicas que utilizavam carvão como fonte de geração de energia. Além do carvão e turbinas a gás, as aplicações SCR incluem também instalações em refinarias, aquecedores e caldeiras na indústria química, além de fornos e incineradores de resíduos urbanos. A lista de combustíveis utilizados nestas aplicações inclui gases industriais, gás natural, petróleo bruto, leves ou pesados e carvão pulverizado (Cobb, 1991).

A aplicação da tecnologia SCR em motores diesel veiculares exige ainda superar inúmeros problemas; no entanto, esta tecnologia continua a ser a única possibilidade catalítica comprovada,

capaz de reduzir as emissões de NO_x provenientes de motores diesel para níveis extremamente baixos, como os exigidos por futuras normas de emissões. De fato, a tecnologia SCR foi selecionada por diversos fabricantes de veículos e motores como sendo a tecnologia capaz de atingir os níveis de emissões Euro V para caminhões pesados e ônibus equipados com motores diesel. Os primeiros veículos lançados no mercado com esta tecnologia foram os caminhões pesados da Nissan, lançados no Japão (Hirata, 2005) e os da Daimler Chrysler, lançados na Europa em 2004.

Sistemas SCR também estão em desenvolvimento nos Estados Unidos para atendimento aos baixos níveis de emissão de NO_x da norma EPA 2010 para veículos pesados e para a norma Tier 2 para veículos leves. No entanto, as autoridades americanas manifestaram sua preocupação em relação a esta tecnologia, pois de acordo com suas perspectivas, ela enfrentará problemas tanto em relação à disponibilidade da uréia junto à rede nacional de abastecimento, quanto em relação ao abastecimento da uréia pelo operador do veículo.

A seguir, serão apresentados os itens que constituem um sistema de redução catalítica seletiva como o catalisador seletivo, tipos e componentes, substratos catalíticos, revestimentos, métodos de encapsulamento e agentes redutores utilizados nestes sistemas.

2.2.2 Catalisadores Seletivos

Catalisadores podem ser definidos como substâncias que influenciam a velocidade de uma reação química, mas não são um dos reagentes ou produtos da reação original, não sendo consumidos ou alterados durante a reação.

Em diversos mecanismos de reações catalíticas conhecidas, o catalisador forma compostos intermediários com os reagentes presentes na reação.

Catalisadores são amplamente utilizados em processos químicos e petroquímicos, acelerando reações que originalmente ocorreriam de forma muito lenta, ou que exigem elevadas temperaturas para atingir uma boa eficiência. Catalisadores são utilizados também, para converter

componentes prejudiciais à saúde, presente nos gases de escape de motores de combustão interna, como HC em componentes não prejudiciais como CO₂ e vapor d'água.

Durante a reação química os reagentes devem passar por uma barreira de energia, chamada energia de ativação (E) antes que os componentes finais sejam produzidos. O diagrama mostrado na Figura 2.8, é um exemplo da energia de ativação entre reagentes e o produto final da reação. Neste modelo termodinâmico, o catalisador gera um caminho com uma menor energia de ativação para transformar reagentes em produtos, o que acelera a reação. A diferença entre a energia dos reagentes e a energia dos produtos é o calor gerado durante a reação.

Neste exemplo, a entalpia dos produtos é menor do que a entalpia dos reagentes, indicando que se trata de uma reação exotérmica, ou seja, irá gerar calor durante a reação. Em geral, catalisadores também podem ser usados para reações endotérmicas.

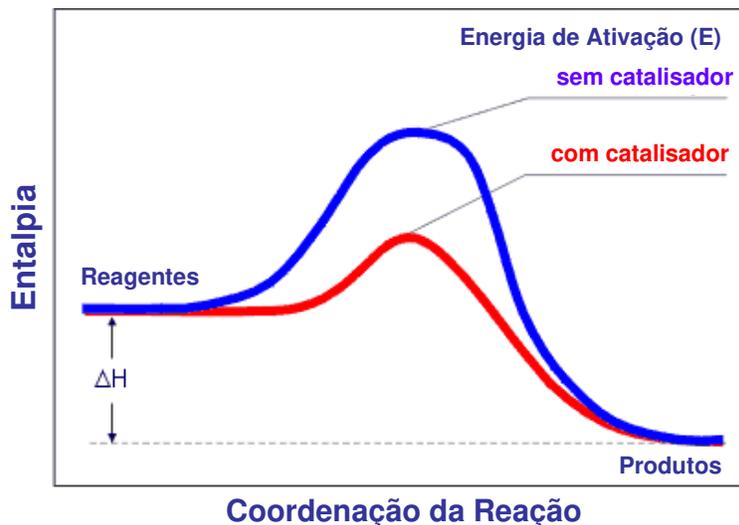


Figura 2.8 – Exemplo de energia de ativação entre reagentes e produtos

É importante ressaltar que os catalisadores não alteram a entalpia e a energia livre da reação. Um catalisador afeta apenas a velocidade da reação, ou seja, a cinética para atingir o equilíbrio, mantendo as energias dos estados inicial e final inalteradas, bem como o equilíbrio da reação. Portanto, a entalpia da reação (ΔH), a energia livre da reação (ΔG) e a constante de equilíbrio (k_e) não são alteradas pela presença do catalisador.

Uma reação química que resulta da combinação simultânea de a moléculas de A, b moléculas de B e c moléculas de C, pode ser representada pela Equação 2.1.



A taxa de reação para a Equação 2.1 pode ser descrita como:

$$r = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c \cdot \dots \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde:

r – taxa de reação em $\text{kmole}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$

k – constante de velocidade da reação em s^{-1}

C_i – concentração de reagente i em kmole/m^3

k , a constante de velocidade da reação, pode ser definida por:

$$k = A \times e^{-E_a/RT} \quad \text{Equação 2.3}$$

A Equação 2.3 define a constante de velocidade da reação (k) que, em condições ideais, depende apenas da temperatura e da natureza da reação. Outro termo importante é a ordem da reação, definida pela somatória dos expoentes a, b, c, \dots da equação 2.1. Esta somatória é igual a 1 para reações de 1º ordem, igual a 2 para reações de 2º ordem e assim por diante.

Algumas reações químicas podem não acontecer de forma completa, onde produtos e reagentes co-existem, fazendo assim com que exista um equilíbrio termodinâmico, onde as concentrações dos reagentes A, B, C, ... estarão presentes em certas concentrações dos produtos R, S, ... conforme Equação 2.1. Do ponto de vista da cinética de reações, isso é representado como um balanço dinâmico, onde os reagentes originais A, B, C, ... estão sendo recriados em uma reação reversível entre R, S, Esta característica bidirecional do processo é indicada por \leftrightarrow na mesma Equação 2.1.

A taxa de reversibilidade da equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$r' = k' \cdot C_R^r \cdot C_S^s \cdot \dots \quad \text{Equação 2.4}$$

A taxa total da reação pode ser expressa por:

$$r_o = r - r' = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c \cdot \dots - k' \cdot C_R^r \cdot C_S^s \cdot \dots \quad \text{Equação 2.5}$$

Igualando a zero, atingindo o equilíbrio, temos, $r_o = 0$, portanto:

$$(C_R^r \cdot C_S^s \cdot \dots) / (C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c \cdot \dots) = k / k' = K \quad \text{Equação 2.6}$$

Onde K é a constante de equilíbrio da reação que depende da temperatura e que pode ser calculada utilizando funções termodinâmicas. Uma vez conhecida a constante K , o equilíbrio permite calcular as concentrações dos produtos.

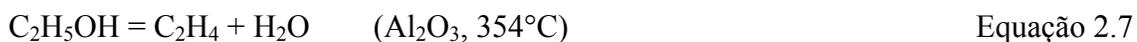
O progresso da reação pode ser limitado pelas reações cinéticas ou pelo equilíbrio termodinâmico.

Se a constante de velocidade da reação (k) é baixa, a reação irá levar certo tempo para se completar. Algumas reações são tão lentas, que suas constantes são praticamente iguais a zero e o processo pode demorar anos para se completar. Felizmente, as velocidades das reações podem ser significativamente aumentadas com o uso dos catalisadores.

Os catalisadores podem ser caracterizados por duas propriedades fundamentais, atividade e seletividade.

Atividade relaciona-se à capacidade do catalisador de elevar taxas da reação. Se dois catalisadores influenciarem a taxa da mesma reação química, o catalisador mais ativo produzirá uma taxa mais elevada na reação.

Seletividade refere-se à capacidade do catalisador de acelerar certas reações em relação à outras. Este comportamento é ilustrado pela influência de diferentes catalisadores na decomposição do álcool etílico. Na presença de um catalisador que utiliza alumina ativada (Al_2O_3) como base, etileno e água são formados, já catalisadores que utilizam cobre (Cu) como base, acetaldeído e hidrogênio predominam.



A seletividade de um catalisador normalmente depende da temperatura. Um catalisador que é extremamente seletivo a uma determinada temperatura, pode perder esta propriedade quando sua temperatura é alterada. Por exemplo, a decomposição de álcool etílico na presença da alumina segue a Equação 2.7 a 354°C , mas a temperaturas mais baixas de 269°C , éter é o principal produto de acordo com a Equação 2.9.



Em vários processos, a seletividade é uma das propriedades mais importantes. Um catalisador seletivo pode acelerar apenas as reações desejadas e minimizar a formação de produtos indesejáveis, que poderiam ser formados se todas as reações tivessem a mesma velocidade. Contudo, existe um preço para quando se deseja aumentar a capacidade seletiva de um catalisador. Uma regra empírica formulada por Sabatier (Sabatier, P., 1920. "La catalyse en chimie organique", Béranger, Paris, Ed. 2, rev.) diz que o aumento da seletividade de um catalisador é sempre seguido por uma deteriorização em sua atividade, ou seja, alterar um catalisador, para que ele seja menos ativo em relação à formação de alguns produtos indesejáveis, irá sempre reduzir sua atividade em relação aos produtos realmente desejados.

Os sistemas catalíticos são divididos em catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos. Os catalisadores heterogêneos podem ainda ser divididos em catalisadores suportados e não suportados.

O catalisador homogêneo é utilizado na mesma fase em que se encontram os reagentes, por exemplo, água em seu estado líquido sendo utilizada como catalisador em reações que também utilizam água líquida como reagente. Já o catalisador heterogêneo é encontrado em uma fase diferente da fase em que se encontram os reagentes, por exemplo, um catalisador em seu estado sólido utilizado em reações nas quais os reagentes estão na fase gasosa.

O catalisador heterogêneo suportado consiste em uma cápsula, que aloja uma grande superfície onde o catalisador é depositado. Já em um catalisador heterogêneo não suportado, toda a estrutura do catalisador possui propriedades catalíticas.

Na maioria dos processos catalíticos de controle de emissões, reagentes gasosos passam por catalisadores heterogêneos suportados. Na maioria dos sistemas, estruturas monolíticas revestidas de óxido refratário como alumina, onde catalisadores feitos de metais nobres são impregnados de platina por exemplo. A utilização de catalisadores heterogêneos não suportados, geralmente encontrados na forma de estruturas monolíticas obtidas a partir de extrusão, é limitada a alguns catalisadores que utilizam metais como vanádio e titânio, que é o caso dos catalisadores SCR.

Para o atendimento das futuras normas de Emissões, os motores diesel irão utilizar amplamente tecnologias de pós-tratamento de gases de escape, como DOC (*Diesel Oxidation Catalystic*) para aplicações em veículos *Ligh-duty* e SCR (*Selective Catalytic Reduction*) para aplicações em veículos *Heavy-duty*, além de outras tecnologias disponíveis, como catalisadores *Lean NO_x* e absorvedores de NO_x.

O DOC promove a oxidação química do monóxido de carbono (CO), dos hidrocarbonetos (HC), bem como a fração orgânica solúvel do material particulado. Também oxida dióxido de enxofre (SO₂) presente nas emissões gasosas, devido à presença de enxofre nos combustíveis. O processo de oxidação do dióxido de enxofre tem como resultado partículas de sulfato, que podem aumentar significativamente a emissão de material particulado, apesar da redução da fração orgânica solúvel. Catalisadores diesel modernos são projetados para serem seletivos, ou seja, obter um compromisso entre a redução dos hidrocarbonetos e monóxido de carbono e a geração de dióxido de enxofre.

Nos sistemas de catalisadores *Lean* NO_x, uréia e amônia são substituídas por hidrocarbonetos (HC), que reagem com o óxido de nitrogênio (NO_x), formando nitrogênio (N), dióxido de carbono (CO₂) e água. Arbitrariamente, pode-se utilizar propano como um hidrocarboneto representativo. Catalisadores que utilizam este sistema são chamados de DeNO_x ou Catalisadores *Lean* NO_x (LNC). Podem ser de dois tipos: passivos quando utilizam hidrocarbonetos provenientes da combustão ou ativos quando utilizam hidrocarbonetos provenientes da injeção de diesel no sistema de escape.

Sistemas de catalisadores absorvedores de NO_x utilizados tanto em motores diesel, como motores à gasolina, consistem basicamente de duas fases: a 1^o fase, chamada de absorção, onde, a partir de uma reação de monóxido de nitrogênio (NO) com oxigênio (O₂), dióxido de nitrogênio (NO₂) é formado e armazenado no catalisador sob condições de mistura pobre e uma 2^o fase, chamada de regeneração, onde o nitrogênio (N) e o dióxido de carbono (CO₂) se formam sob condições de mistura rica.

Já no SCR, óxido de nitrogênio (NO_x) reage com amônia que é injetada na tubulação dos gases de escape antes do catalisador. Diferentes sistemas de catalisadores SCR baseados em platina e óxido de vanádio, têm diferentes temperaturas de operação e devem ser cuidadosamente selecionados para diferentes aplicações.

2.2.3 Tipos e Componentes

A redução catalítica seletiva de NO_x com amônia foi descoberta primeiramente utilizando-se um catalisador a base de platina (Heck, 1995). Esta tecnologia só pode ser utilizada em gases com temperaturas baixas, ou seja, temperaturas inferiores a 250°C, devido a sua baixa seletividade para redução dos gases a elevadas temperaturas. Dois grupos de metais para uso nos sistema SCR foram desenvolvidos, vanádio e zeolite, que apresentam também boa eficiência a altas temperaturas e operam tanto em baixas como altas temperaturas, como mostrado na Figura 2.9.

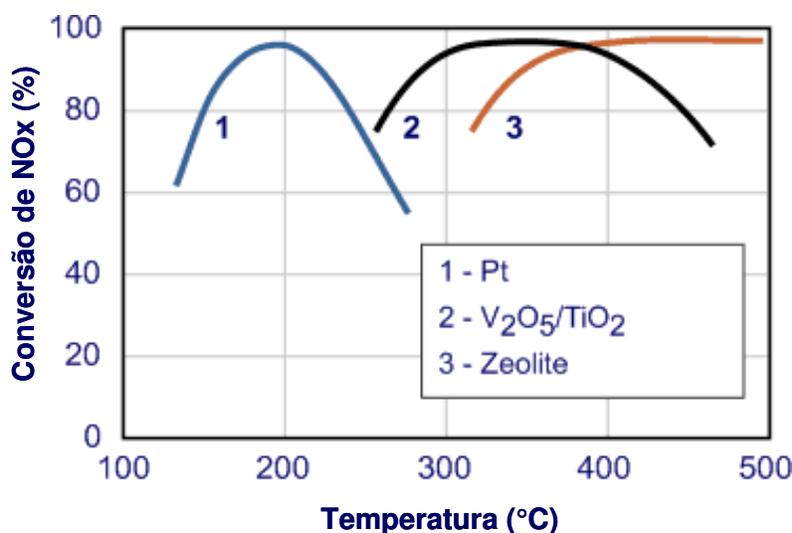


Figura 2.9 – Faixas de temperatura para diferentes tipos de catalisadores seletivos (Majewski, , www.dieselnet.com)

Catalisadores a base de platina perdem sua capacidade de redução de NO_x acima de 250°C. Catalisadores do tipo V₂O₅/Al₂O₃ foram utilizados inicialmente para aplicações com temperaturas mais elevadas. No entanto, a sua utilização foi limitada aos gases que não tinham enxofre em sua composição, pois a alumina reagia com SO₃ formando Al₂(SO₄)₃ resultando em uma perda de eficiência do catalisador. Para solucionar este problema, TiO₂ foi utilizado juntamente com V₂O₅, que se tornou a melhor escolha para este tipo de aplicação. Estes catalisadores possuem maior eficiência que os catalisadores à base de platina e podem operar à temperaturas mais elevadas. Outros óxidos de metais, como o trióxido de tungstênio (WO₃) e trióxido de molibdênio (MoO₃), são freqüentemente adicionados ao V₂O₅, afim de inibir a formação de SO₃, aumentando-se assim a vida útil do catalisador.

Já os catalisadores que utilizam vanádio como base apresentam eficiência aceitável no máximo até temperaturas próximas de 450°C, ainda insuficientes para certas aplicações, como as aplicações em motores diesel veiculares. Catalisadores a base de zeolite que podem operar em ambientes com elevadas temperaturas foram desenvolvidos e comercializados em meados de 1990 para aplicações veiculares. Finalmente, o desenvolvimento de catalisadores à base de zeolite com troca de íons, melhorou muito a eficiência em baixas temperaturas, tendo-se como efeito colateral a redução de eficiência em elevadas temperaturas. As faixas de operação para cada catalisador com diferentes tecnologias são apresentadas na Tabela 2.2. Os valores contidos

nesta tabela são aproximados. Os catalisadores estão em desenvolvimento, especialmente para aplicações veiculares do tipo SCR, que são caracterizados por faixas de temperatura cada vez mais amplas.

Tabela 2.2 – Diferentes tecnologias de catalisadores e suas respectivas faixas de trabalho.
(Majewski, www.dieselnet.com)

Catalisador	Faixa de Temperatura (°C)
Platina (Pt)	175 - 250
Vanádio (V ₂ O ₅)	300 - 450
Zeolite	150 - 600

Os componentes e materiais de um catalisador são mostrados esquematicamente na Figura 2.10. O substrato catalítico é montado na cápsula metálica utilizando mantas especiais para fixação, normalmente feitas de fibras cerâmicas. O catalisador é conectado à tubulação de escape veicular através de cones e flanges, que podem ser soldadas à cápsula ou ainda pode ser formado por uma única peça, dependendo da tecnologia aplicada. Os outros componentes, mostrados na Figura 2.10, como juntas ou anéis de suporte são opcionais e eram utilizados nos catalisadores antigos, os mais atuais dispensam estes componentes. Alguns catalisadores aplicados em motores à gasolina, utilizam defletores de temperatura especiais para proteger os componentes do veículo da exposição a elevadas temperaturas.

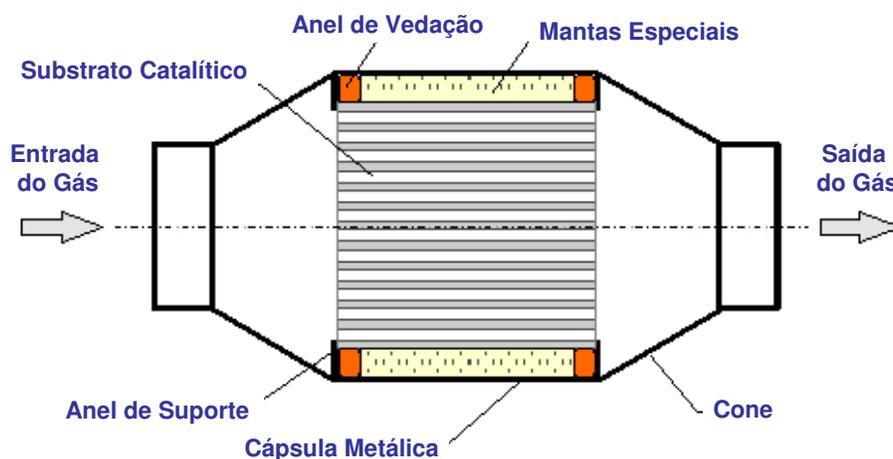


Figura 2.10 – Componentes e materiais de um catalisador (Harkonen, 1996)

A Figura 2.10 refere-se a um catalisador que utiliza um substrato catalítico cerâmico. Nos catalisadores com substrato catalítico metálico o processo de encapsulamento é mais complexo. Nos projetos mais simples, os cones podem ser soldados diretamente a cápsula metálica.

2.2.4 Substratos Catalíticos

Os substratos catalíticos podem ser feitos de cerâmica ou metal, conforme Figura 2.11. Os substratos cerâmicos normalmente possuem células quadradas, enquanto que os substratos metálicos têm canais senoidais. Outros tipos de seção, como triangular, hexagonal, trapezoidal e circular, também são encontradas. O número de células pode variar entre 10 e mais de 1000 células por polegada quadrada. Algumas peças utilizadas na indústria automotiva na década de 1990 tinham densidades celulares entre 200 e 600 células por polegada quadrada. Desde então, densidades celulares cada vez maiores foram introduzidas nos veículos à gasolina. Já para os veículos diesel, permanecem na faixa de 300 a 400 células por polegada quadrada.

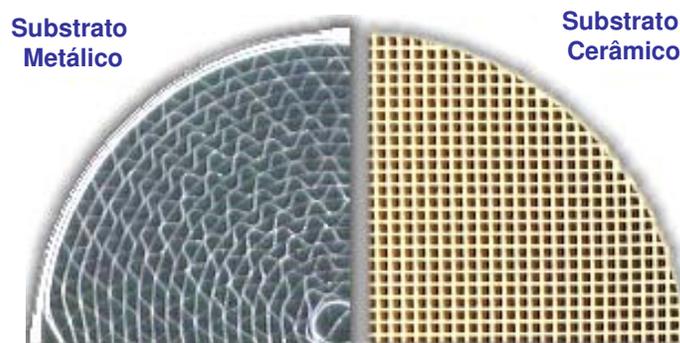


Figura 2.11 – Substratos catalíticos, metálico e cerâmico (Jatkar, 1997)

2.2.5 Revestimentos Catalíticos e Materiais

Catalisadores modernos utilizam suportes monolíticos de fluxo passante revestidos com óxidos inorgânicos e na maioria dos casos metais preciosos. Depois de aplicada, a camada de óxido é chamada de revestimento e tem como principal função proporcionar uma grande área de

contato, para a dispersão dos metais catalíticos. Pode também separar fisicamente e prevenir reações não desejadas entre os componentes de sistemas catalíticos complexos.

Comparado aos materiais utilizados na catálise, as paredes dos substratos cerâmicos têm poros grandes e reduzida área de contato, aproximadamente $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Já as folhas usadas em substratos metálicos não possuem porosidade. Uma vez que, elevadas área de contato são necessárias, existe a necessidade de utilizar um revestimento nas paredes do substrato cerâmico. Este revestimento é composto por poros, grande área de contato e óxidos inorgânicos como Al_2O_3 . A área superficial específica dos materiais utilizados como revestimento, é normalmente superior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Catalisadores a base de metais nobres, tem platina e outros metais depositados nas superfícies e ao redor dos poros do substrato. Os gases de escape escoam pelo catalisador, fazendo assim, com que as reações catalíticas ocorram. Os revestimentos em um substrato metálico e em um substrato cerâmico são ilustrados na Figura 2.12. A espessura da camada de revestimento é de 20 a $40 \mu\text{m}$.

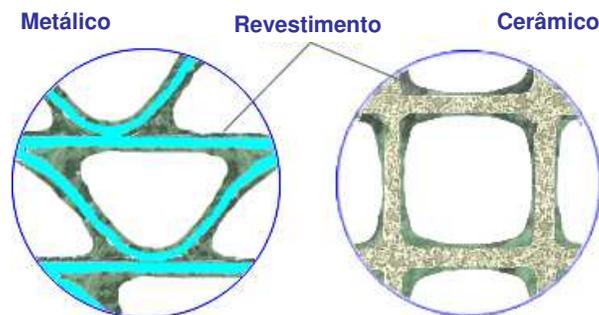


Figura 2.12 – Revestimentos catalíticos (Jatkar, 1997)

Como materiais de revestimento pode-se citar alguns metais base inorgânicos como óxido de silício, dióxido de cério, dióxido de titânio, óxido de zircônio e zeólitos. Alguns deles são utilizados como suportes de catalisadores, outros são adicionados ao material de revestimento como promotor ou estabilizante. Os materiais de revestimento são considerados bons, quando apresentam elevada área de contato e estabilidade térmica.

O revestimento é aplicado ao suporte do catalisador a partir de uma pasta a base de água. As partes que recebem o revestimento sofrem um processo de secagem e calcificação a elevadas temperaturas.

A Figura 2.13 apresenta uma imagem, feita com microscópio de elétrons, de uma superfície de um catalisador após aplicação do revestimento.

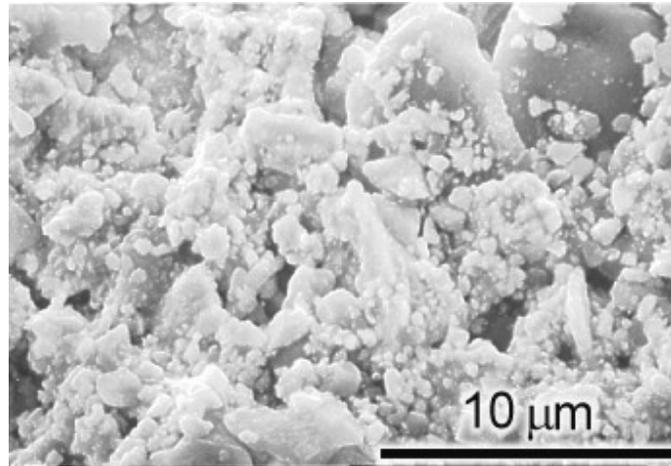


Figura 2.13 – Fotografia de um catalisador após aplicação do revestimento feita com microscópio de elétrons (Held, 1994)

Nos catalisadores que contém metais preciosos como Platina, Paládio e Ródio, os metais podem ser incorporados ao revestimento, ou serem incluídos no catalisador em outro processo chamado impregnação. Durante a impregnação, o substrato revestido é exposto a uma solução à base de água que contém os metais.

2.2.6 Métodos de Encapsulamento

Os substratos catalíticos cerâmicos são envolvidos em uma manta e encapsulados em caixas de aço. Inúmeros métodos foram desenvolvidos, entre eles serão citados cinco métodos mais importantes conforme ilustrado na Figura 2.14.

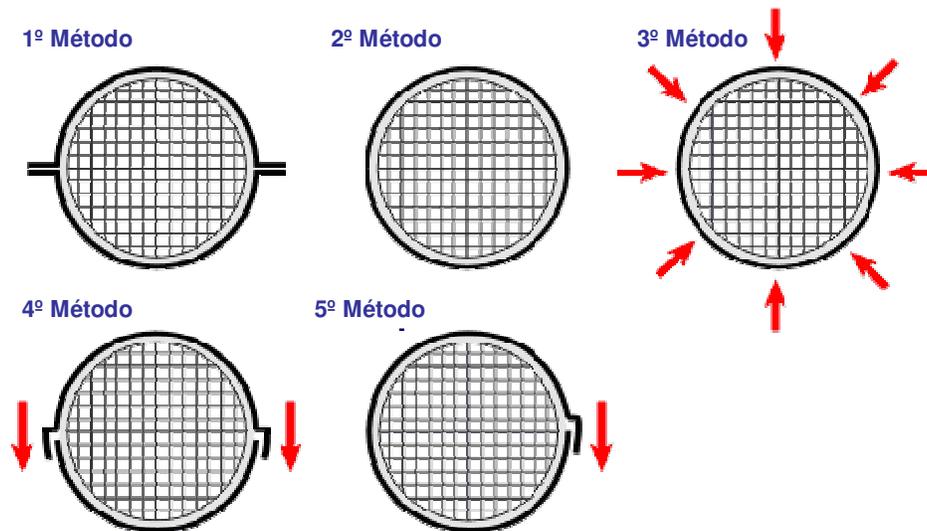


Figura 2.14 – Métodos mais importantes de encapsulamento de substratos catalíticos (Held, 1994)

No 1º método, o substrato é colocado entre dois perfis estampados. Os perfis são então pressionados até que suas bordas se encontrem e então são soldados. O 2º método, utiliza uma seção de um tubo cujo diâmetro é selecionado, de forma a permitir o correto espaçamento entre o tubo e o substrato. O substrato é envolvido em uma manta e colocado sob pressão dentro do tubo. No 3º método, o substrato é envolvido em uma manta e colocado da mesma forma dentro do tubo, que é então usinado com o substrato. Já o 4º método, utiliza dois perfis. As bordas dos perfis são fechadas e soldadas. No 5º método, o substrato é enrolado junto à cápsula metálica formando um círculo. Uma força controlada é aplicada ao redor da cápsula, fazendo com que suas bordas se encontrem e sejam soldadas.

A última etapa no processo de fabricação de um catalisador é a união entre os cones e os perfis. Em alguns casos, esta união é feita por intermédio de soldas e em outros através de rebites. Flanges ou conexões são soldados às extremidades da cápsula para facilitar a instalação no sistema de escape do veículo.

2.2.7 Redutores e Reações Catalíticas

Podem-se aventar diferentes possibilidades de agentes redutores de NO_x para N_2 contendo amônia. Inicialmente, tem-se a própria amônia. Nos sistemas SCR a amônia pode ser utilizada em duas formas distintas: amônia anidra pura e amônia em solução aquosa. Em segundo lugar, a bastante usual precursora da amônia, a uréia. A uréia ($\text{H}_2\text{N.CO.NH}_2$) em condições normais apresenta-se como uma substância sólida formando prismas incolores, cuja solubilidade em água a 17°C é $100 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$. Normalmente as soluções aquosas de uréia apresentam valores de solubilidade em água por volta de 50%, mas para os sistemas SCR utiliza-se uma concentração de 32% em peso. Nesta concentração de 32%, a uréia forma uma solução eutética caracterizada por um baixo ponto de cristalização de -11°C . A utilização de soluções eutéticas fornece uma vantagem adicional, as fases líquida e sólida apresentam mesma concentração durante o processo de cristalização. Mesmo que ocorra um congelamento parcial no tanque de uréia, a cristalização não irá alterar a concentração de solução de uréia que irá alimentar o sistema SCR.

Ainda, um terceiro agente redutor possível é o formiato de amônia puro (CAS#540-69-2), HCOO.NH_4 , o qual é uma substância sólida com solubilidade em água a 0°C de $102 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$. A compatibilidade entre soluções que contém formiato de amônia (Denoxium) e os materiais utilizados nos catalisadores seletivos dos sistemas SCR ainda não foi completamente comprovada e tais soluções também não atendem a norma ISSO 22241 para a uréia dos sistemas SCR. Portanto, as soluções tecnológicas utilizando formiato de amônia estão, até o momento, impossibilitadas.

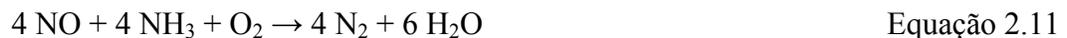
Um quarto agente, a formamida inicia seu processo de decomposição parcial em monóxido de carbono e amônia a 180°C . Quando aquecida de forma abrupta, se decompõe em cianeto de hidrogênio (HCN) e vapor d'água.

2.2.7.1 Amônia

Como já mencionado, nos sistemas SCR a amônia pode ser utilizada em duas formas distintas: amônia anidra pura ou amônia em solução aquosa. A primeira, amônia anidra pura, é

tóxica, perigosa e exige reservatórios de armazenamento e tubulações robustos devido à sua alta pressão de vapor. A segunda, amônia em solução aquosa, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é menos perigosa e mais fácil de manusear. Soluções amplamente utilizadas nas indústrias são compostas por 27% de amônia e 73% de água, em peso, com pressão bem próxima da pressão atmosférica em temperaturas normais e podem ser transportadas e armazenadas com segurança.

Uma série de reações químicas ocorre no sistema SCR que utiliza amônia como agente redutor, conforme equações 2.10 a 2.14 descritas na sequência. Todos estes processos representam reações desejáveis, que resultam em redução do NO_x a N_2 . A Equação 2.11 representa o principal mecanismo da reação (Cho, 1994). As reações dadas pelas Equações 2.12 até 2.14 envolvem o reagente dióxido de nitrogênio. A reação descrita pela Equação 2.14 é extremamente rápida. Esta reação é responsável pelo surgimento de baixa temperatura gerado pelo NO_2 (Cooper, 2003). Normalmente, a concentração de NO_2 na maioria dos gases, incluindo os gases provenientes da combustão em motores diesel é baixa. Em alguns sistemas diesel SCR esta concentração de NO_2 é aumentada propositalmente, para aumentar a conversão de NO_x a baixas temperaturas.



Durante as reações entre os gases de escape e a amônia no sistema SCR algumas reações não seletivas indesejáveis, podem ocorrer com o oxigênio que é amplamente encontrado neste sistema, via competição entre as etapas. Estas reações podem tanto produzir emissões secundárias ou, na melhor das hipóteses, um consumo não produtivo de amônia. Uma oxidação parcial da amônia, dada pelas equações 2.15 e 2.16, pode produzir óxido nitroso (N_2O) ou nitrogênio elementar, respectivamente. A completa oxidação da amônia conforme a Equação 2.17 gera óxido nítrico (NO).



A amônia também pode reagir com NO_2 produzindo nitrato de amônia (NH_4NO_3) que é uma substância explosiva, conforme Equação 2.18. Esta reação, ocorre a baixas temperaturas, inferiores a 100 – 200 °C. O Nitrato de amônia pode ser depositado no catalisador sob a forma sólida ou líquida, levando o catalisador a uma desativação temporária (Koebel, 2002).



A formação do nitrato de amônia pode ser evitada garantindo-se que a temperatura da reação nunca atinja valores abaixo de 200°C. A tendência à formação de NH_4NO_3 também pode ser minimizada mediante a utilização de gases de escape contendo uma quantidade de NH_3 , menor do que a quantidade necessária para que ocorra uma reação estequiométrica com o NO_x , ou seja, uma relação molar de 1 para 1.

Quando os gases provenientes da combustão contêm enxofre, como nos casos da combustão em motores diesel, SO_2 pode ser oxidado, gerando SO_3 formando H_2SO_4 mediante uma reação com H_2O . Estas reações são as mesmas que ocorrem no DOC (*Diesel Oxidation Catalyst*). Em outra reação, NH_3 combina com SO_3 formando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4HSO_4 , Equações 2.19 e 2.20, causando assim um acúmulo de partículas no catalisador, bem como na tubulação próxima a ele. Em ambientes com baixas temperaturas de gases de escape, geralmente inferiores a 250°C, as incrustações causadas pelo depósito de partículas de sulfato de amônia podem levar a uma desativação do catalisador seletivo (Lepperhoff, 1988).



O processo SCR requer um controle preciso da taxa de injeção de amônia. Uma injeção insuficiente pode resultar em baixas conversões de NO_x , enquanto que injeções relativamente altas, podem resultar em uma liberação indesejável de amônia para a atmosfera. Esta liberação aumenta em função da razão NH_3/NO_x . Quanto maior esta razão, maior será a liberação de amônia para a atmosfera. De acordo com a equação dominante, Equação 2.11, que possui a menor energia de ativação, a relação estequiométrica NH_3/NO_x no sistema SCR é aproximadamente 1,0. Razões maiores do que 1,0 aumentam significativamente a emissão de amônia para a atmosfera. Na prática, razões entre 0,9 e 1,0 são utilizadas, o que minimiza a emissão de amônia e ainda permite uma conversão satisfatória de NO_x . A Figura 2.15 apresenta um exemplo da relação entre a razão NH_3/NO_x , conversão de NO_x , temperatura e liberação de amônia para a atmosfera (Heck, 1995). A liberação de amônia diminui com o aumento de temperatura, enquanto que a conversão de NO_x em um sistema SCR pode aumentar ou diminuir em função da temperatura, dependendo da faixa ideal de temperatura do catalisador utilizado.

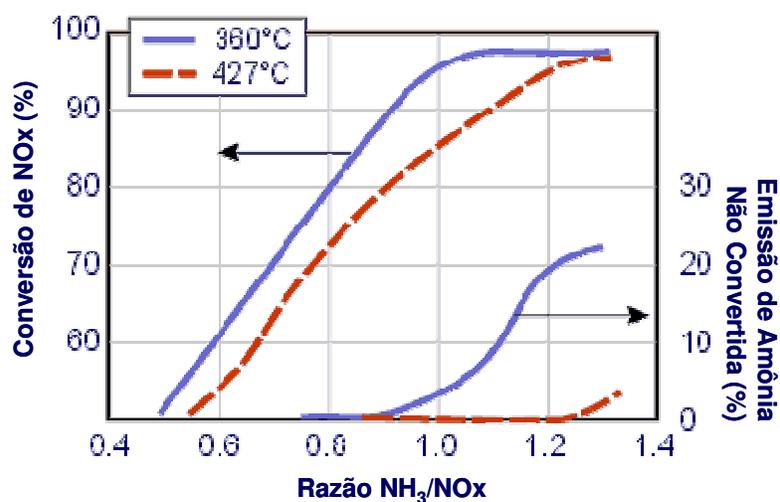


Figura 2.15 – Relação entre a razão NH_3/NO_x , conversão de NO_x , temperatura e liberação de amônia não convertida para a atmosfera (Majewski, www.dieselnet.com)

Em aplicações estacionárias, o valor máximo de liberação de amônia não convertida é sempre especificado, normalmente o valor adotado é 5 -10 ppm de NH_3 . Já em sistemas automotivos, como os sistemas SCR, o valor limite é 25 ppm. Estes níveis de concentração de amônia geralmente não são percebidos pelo olfato humano. Opcionalmente, a liberação de amônia não convertida pode ser controlada aplicando-se um catalisador de oxidação instalado logo após o catalisador do sistema SCR, o chamado catalisador DOC *slip*.

2.2.7.2 Uréia

Por ser a amônia uma substância tóxica e por apresentar sérios problemas de manipulação e armazenamento em geral, existe a necessidade de encontrar um redutor alternativo para substituí-la. Do ponto de vista técnico, este redutor alternativo tem necessariamente que se decompor em amônia, não produzindo produtos prejudiciais à saúde sob as condições utilizadas nos sistemas SCR. Do ponto de vista comercial, o redutor ideal seria uma substância não tóxica, de fácil armazenamento, transporte e manuseio, com um custo acessível e disponível em abundância. A uréia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, que preenche os requisitos de segurança e não toxicidade, além de ser abundante e com um custo acessível, tornou-se a melhor alternativa como redutor nos sistemas SCR, sendo a solução aquosa, a melhor alternativa para ser utilizada nestes sistemas. O uso da uréia sólida chegou a ser sugerido por alguns estudiosos da área química (Eberhard, 1994), mas a sugestão não chegou a ter muitos adeptos. Algumas alternativas à uréia como sais de carbamato (carbamato de amônia, $\text{NH}_2\text{COONH}_4$) (Hoffman, 1996) e algumas aminas também foram avaliadas como alternativa (Kelly 2006), pois poderiam ser produzidas a partir do diesel e do nitrogênio, mas posteriormente foram deixadas de lado, pois a uréia ainda é o redutor mais aconselhável para aplicações do tipo SCR. Diversas misturas, entre elas misturas que utilizam uréia como agente redutor no sistema de redução catalítica foram avaliadas no presente trabalho.

É importante mencionar que a uréia desempenhou um papel muito importante na história das ciências naturais. Foi sintetizada em 1828 por Friedrich Wöhler como o primeiro composto orgânico obtido a partir de material inorgânico (Partington, 1964). Naquele momento, enquanto trabalhava com cianeto de amônia, NH_4OCN , Wöhler obteve um material cristalino que se mostrou idêntico à uréia e posteriormente foi provado que esta substância também é encontrada na urina. “Devo lhes dizer que consigo produzir uréia sem utilizar os rins humanos ou de animais como fonte geradora”, Wöhler escreveu em sua carta ao seu colega e professor Berzelius. A descoberta de Wöhler foi como um golpe para a teoria “vis vitalis”, que afirmava que a força vital presente nos organismos vivos era necessária para gerar matéria orgânica e com isso iniciou uma nova era na área da química orgânica.

Hoje, uréia é produzida comercialmente a partir da desidratação do carbamato de amônia a pressões e temperaturas elevadas. Carbamato de amônia é obtido pela reação direta de amônia

com dióxido de carbono. Estas reações são normalmente realizadas simultaneamente em um reator a alta pressão. A uréia é um produto produzido em larga escala. A demanda mundial deste produto atualmente é estimada em 100 milhões de toneladas por ano, enquanto que a capacidade mundial de produção é de aproximadamente 133 milhões de toneladas por ano (Fable, 2002). É usada principalmente como fertilizante agrícola e na indústria alimentar. A ampla utilização da uréia em sistemas SCR aumentaria sua demanda em apenas alguns pontos percentuais (Tiax, 2003).

Em condições normais, a uréia é uma substância sólida e tem as seguintes propriedades:

- Fórmula química: $\text{H}_2\text{N}.\text{CO}.\text{NH}_2$
- Peso molecular: 60,06 kg/kmole
- Forma: Prismas incolores
- Densidade a 20°C: 1335 kg/m³
- Ponto de fusão: 132,7°C
- Solubilidade em água a 17°C: 100 g/100 g H₂O

Normalmente as soluções aquosas de uréia apresentam valores de solubilidade em água por volta de 50%, mas para os sistemas SCR utiliza-se uma concentração de 32% em peso. Nesta concentração de 32%, a uréia forma uma solução eutética caracterizada por um baixo ponto de cristalização de -11°C conforme figura 2.16. A utilização de soluções eutéticas fornece uma vantagem adicional, as fases líquida e sólida apresentam mesma concentração durante o processo de cristalização. Mesmo que ocorra um congelamento parcial no tanque de uréia, a cristalização não irá alterar a concentração de solução de uréia que irá alimentar o sistema SCR.

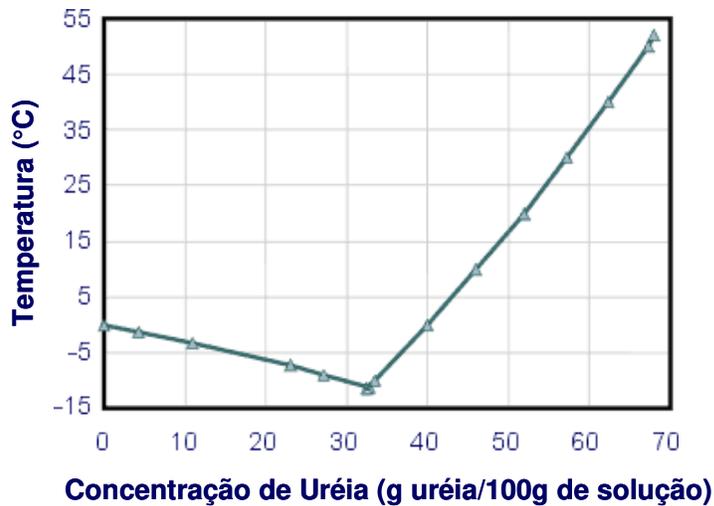


Figura 2.16 – Ponto de congelamento da solução de uréia em função de sua concentração. Dados fornecidos pelo fabricante BASF em 2003 (Majewski, www.dieselnet.com)

Uréia em solução aquosa com uma concentração de 32% se apresenta na forma de um líquido incolor levemente alcalino. O pH de uma solução recém preparada é da ordem de 9,0 a 9,5. Em solução, a temperaturas ambientes, a uréia se decompõe lentamente em amônia e CO₂. A decomposição se torna rápida se a solução é aquecida, conforme figura 2.17, e em seguida produz biureto.

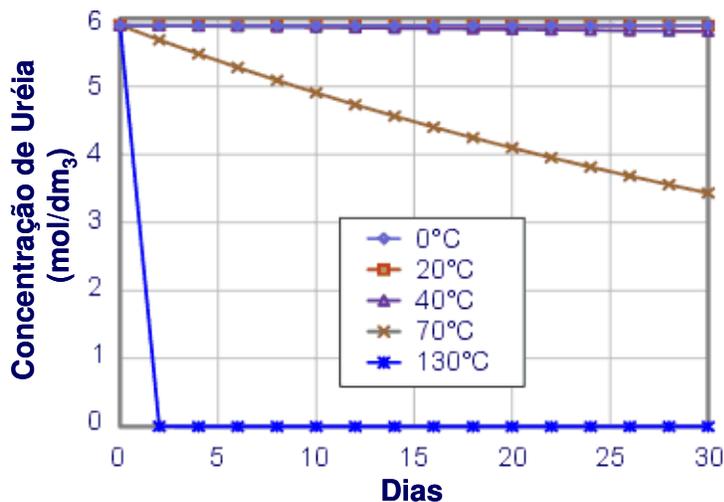


Figura 2.17 – Decomposição da solução aquosa de uréia com uma concentração de 32% (Majewski, www.dieselnet.com)

Uma vez que as exigências de pureza para os redutores do sistema SCR são superiores em relação às exigências para os fertilizantes, uma uréia especial e com uma qualidade superior é necessária para os sistemas SCR. Dentre os requisitos específicos, metais como sódio, potássio,

cálcio, magnésio, cobre, zinco, ferro ou cromo, e o teor de cinzas, que formam os fosfatos, devem ser controlados na uréia que será utilizada nos sistemas SCR. Além disso, a uréia utilizada comercialmente na agricultura pode conter níveis inaceitáveis de formaldeído (0,30 – 0,35%) que pode contribuir para um desgaste excessivo do injetor de uréia, bem como aumentar a deposição de partículas no sistema de dosagem de uréia e no catalisador do sistema SCR. A qualidade da uréia utilizada nos sistemas SCR deve ser assegurada não só entre os fabricantes, mas também em todo o sistema de distribuição, pois a contaminação desta uréia com a uréia destinada a agricultura pode gerar contaminantes como os compostos nitrogenados, fosfato e potássio que podem danificar o catalisador do sistema SCR.

As primeiras padronizações para soluções de uréia para sistemas SCR foram adotadas na Alemanha e no Japão. A norma preliminar alemã DIN V 70070, para o redutor chamado de “Aditivo AUS32 para redução de NO_x” (sendo que a sigla AUS significa Solução Aquosa de Uréia 32,5%) foi publicada em Agosto de 2003. A norma também subscreve o “Adblue”, nome comercial que tem sido adotado para soluções de uréia na Europa. A norma automotiva JASO E502 foi adotada no Japão, o que mais tarde se tornou a norma JIS. As normas DIN e JASO mencionadas, que praticamente estabelecem as mesmas especificações para as soluções de uréia são as bases para o desenvolvimento da norma ISO 22241, das quais as duas primeiras seções 22241-1 e 22241-2 foram publicadas em 2006. Especificações das soluções aquosas de uréia estabelecidas pela norma DIN70070, comparadas às normas utilizadas pela Siemens durante a demonstração do programa que utiliza sistemas SCR em motores diesel (Fritz, 1999, Miller, 2000), são mostradas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Especificações da solução aquosa de uréia para sistemas SCR (Majewski, www.dieselnet.com)

Propriedade	Unidade	Siemens (1999)	DIN V 70070
Nome	-	Solução Aquosa de Uréia	AUS 32 Aditivo Redutor de NOx
Concentração de Uréia	% wt.	32,5 +/- 0,5	31,8 - 33,3
Densidade a 20°C	g/cm ³	1,085 ^a	1,0870 - 1,0920
pH	-	9 - 11	-
Aparência	-	Incolor	Líquido Incolor ⁺
Ponto de Cristalização	°C	-11	-11 ⁺
Índice de Refração a 20°C	%	-	1,3817 - 1,3840 ⁺
Alcalinidade, NH ₃ (máx.)	%	0,4	0,2
Carbono, CO ₂ (máx.)	%	0,4	0,2
Biureto (máx.)	mg/kg	0,4	0,3
Formaldeído (máx.)	mg/kg	-	10
Frações Insolúveis (máx.)	mg/kg	-	20
Fosfato, PO ₄ (máx.)	mg/kg	-	0,5
Cálcio (máx.)	mg/kg	1 ^b	0,5
Ferro (máx.)	mg/kg	-	0,5
Cobre (máx.)	mg/kg	-	0,2
Zinco (máx.)	mg/kg	-	0,2
Cromo (máx.)	mg/kg	-	0,2
Níquel (máx.)	mg/kg	-	0,2
Magnésio (máx.)	mg/kg	-	0,5
Sódio (máx.)	mg/kg	-	0,5
Potássio (máx.)	mg/kg	-	0,5
Viscosidade (dinâmica) a 25°C	mPa.s	-	~1,4 ⁺
Condutividade Térmica a 25°C	W/mK	-	~0,570 ⁺
Calor Específico a 25°C	kJ/kgK	-	~3,40 ⁺
Tensão Superficial (mín.)	mN/m	-	65 ⁺
+ valores apenas informativos (não normativos)			
a - a 15°C			
b - mg/dm ³			

Segundo a norma DIN V 70070, as soluções de uréia devem ser armazenadas em tanques de ferro Cr-Ni ou Cr-Ni-Mo austeníticos (tanques de cobre ou galvanizados não devem ser utilizados). A fim de minimizar a cristalização e hidrólise da solução de uréia, a temperatura ideal de armazenamento é 25°C.

No sistema SCR, soluções aquosas de uréia são injetadas na tubulação de escape pouco antes do catalisador seletivo e evaporam, ocorrendo assim, a decomposição da uréia. O processo global de decomposição da uréia é normalmente descrito pela Equação 2.21.



Na prática, a decomposição da uréia ocorre através de duas etapas distintas, envolvendo um ácido isociânico intermediário (HNCO). Na primeira etapa, HNCO e uma molécula de amônia são formadas por termólise da uréia, seguida pela hidrólise de HNCO formando uma segunda molécula de NH₃, conforme as Equações 2.22 e 2.23.



Embora a uréia comece a se decompor em temperaturas próximas a 160°C, a decomposição completa pode não ter sido atingida em sua fase gasosa em temperaturas típicas dos gases de escape, provenientes da combustão em motores diesel, durante o tempo de permanência no catalisador seletivo do sistema SCR. Acredita-se que apenas 20% da uréia injetada cheguem a uma decomposição completa em HNCO e NH₃ na fase gasosa a 330°C e apenas cerca de 50% decompõe-se a 400°C (Koebel, 2003). A uréia restante apenas irá se decompor quando atingir a superfície do catalisador seletivo. Observa-se também que HNCO é extremamente instável na fase gasosa, exigindo assim, um ambiente óxido para que possa realizar a decomposição para NH₃ (Klemann, 2000). Na verdade, a maior parte da decomposição da uréia, especialmente a baixas temperaturas, irá ocorrer na superfície do catalisador ao invés de ocorrer em sua fase gasosa (Sluder, 2005).

Se a uréia for injetada no sistema SCR com gases de escape a baixas temperaturas, uma série de subprodutos indesejáveis pode ser formada, incluindo ácido cianúrico (C₃N₃(OH))₃, que é gerado a partir da trimerização do HNCO, biureto ou melamina, substância alcalina, considerada um trímero da cianamida, com 66% de sua massa composta de nitrogênio, usada na fabricação de plásticos (com formol) e produtos antichama (pois libera nitrogênio quando aquecida, propriedade compartilhada por outro composto relacionado, a dicianodiamida ou cianoguanidina).

. Fabricantes de catalisadores seletivos possuem conhecimento da possibilidade de impregnação dos subprodutos indesejáveis provenientes da decomposição incompleta da uréia nos catalisadores, fato que durante o desenvolvimento destes componentes é levado em consideração, durante o funcionamento destes componentes a baixas temperaturas (Gieshoff, 2000).

Um caminho alternativo para a decomposição da uréia é a termólise direta que acarreta a formação do radical NH_2 conforme mostra a Equação 2.24.



Esta decomposição térmica é comprovada pela formação de CO durante o processo SCR que utiliza uréia como agente redutor (Held, 1990, Hug, 1993). O radical NH_2 pode então reagir com o NO conforme mostrado na Equação 2.25.



A amônia gerada a partir da hidrólise da uréia reage com o NO_x de acordo com as Equações 2.10 a 2.14 mencionadas anteriormente. E a partir da Equação 2.21 pode-se calcular que 1,0 kg de uréia é equivalente a 0,566 kg de amônia. Esta relação representa a estequiometria para a uréia pura, ou seja, para a solução aquosa de 32,0%, 1,0 kg de solução equivale a 0,184 kg de amônia.

2.2.7.3 Formiato de Amônia

A utilização de formiato de amônia como redutor nos sistemas SCR chegou a ser investigada em aplicações em climas frios. Uma solução aquosa com 40% de formiato de amônia tem um ponto de congelamento de -35°C , representando uma melhoria superior a 24°C em relação à solução aquosa com 32 % de uréia. No entanto, o teor de amônia existente no formiato de amônia é menor do que na uréia. Para facilitar a utilização dos dois redutores simultaneamente, misturas de formiato de amônia e uréia foram desenvolvidas e apresentam exatamente a mesma quantidade de amônia do que a solução aquosa com 32 % de uréia e ainda

apresentam um melhor ponto de congelamento. As propriedades das duas soluções, introduzidas pelo fabricante Kemira sob a marca Denoxium são listadas na tabela 2.4 (Solla 2005). De acordo com o fabricante, a mistura formiato de amônia e uréia apresenta a mesma capacidade de redução de NO_x do que a solução aquosa de 32,0% de uréia.

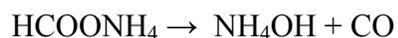
Tabela 2.4 – Propriedades da mistura formiato de amônia e uréia (Denoxium) (Majewski, www.dieselnet.com)

	Denoxium-20	Denoxium-30	Uréia
Formiato de Amônia (% w/w)	18,9	26,2	0
Uréia (% w/w)	23,6	20,1	32,5
Água (% w/w)	57,7	54	67,5
Ponto de Ebulição (°C)	100	99	103
Ponto de Congelamento (°C)	-20	-30	-11
pH	~7	~7	~9
Densidade (kg/dm ³) a 20°C	1,11	1,12	1,09
Viscosidade (mPas) a 25°C	1,4	1,5	1,4
Pressão de Vapor (bar) a 20°C	0,018	0,016	~0,015
Pressão de Vapor (bar) a 60°C	0,153	0,14	~0,180
Conteúdo de NH ₃ (kg/kg)	0,2	0,2	0,2

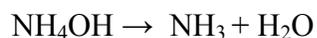
Formiato de amônia puro (CAS#540-69-2) é uma substância sólida com as seguintes propriedades:

- Fórmula química: HCOO.NH₄
- Peso molecular: 63,06 kg/kmole
- Densidade a temperatura ambiente: 1266 kg/m³
- Ponto de fusão: 114 - 116°C
- Temperatura de decomposição: 180°C
- Solubilidade em água a 0°C: 102 g/100 g H₂O

Uma vez que a solução de formiato de amônia é injetada no sistema de escape e evaporada, ocorre termólise de HCOONH₄ via formação de hidróxido de amônia, que se decompõe em amônia e água (Solla 2005).



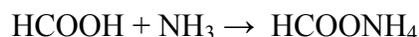
Equação 2.26



Equação 2.27

Reforça-se que a compatibilidade entre soluções que contém formiato de amônia (Denoxium) e os materiais utilizados nos catalisadores seletivos dos sistemas SCR ainda não foi completamente comprovada e tais soluções também não atendem a norma ISO 22241 para a uréia dos sistemas SCR. Assim, as soluções tecnológicas que utilizam formiato de amônia devem ser ainda consideradas experimentalmente insipientes.

Ácido fórmico reage com amônia produzindo formiato de amônia conforme Equação 2.28. O formiato de amônia, quando aquecido transforma-se em água e formamida, que será tratada a seguir, conforme Equação 2.29.



Equação 2.28



Equação 2.29

2.2.7.4 Formamida

A formamida, também conhecida como metanamida, é um amido derivado do ácido fórmico. Trata-se de um líquido cristalino, miscível em água e tem odor similar a amônia. É utilizado principalmente na produção de entorpecentes, vitaminas sintéticas e como amaciante na fabricação de papel e fibras. Em sua forma pura dissolve inúmeros compostos iônicos, que são insolúveis em água e em função desta característica é utilizada como solvente. Também possui características de vitrificação e é utilizada na preservação de órgãos e tecidos humanos. Tem sido utilizada como alternativa na montagem eletrostática de polímeros e na indústria mecânica na fabricação de peças sinterizadas com o objetivo de evitar fissuras.

A formamida pode ser produzida através do ácido fórmico, quando este reage com amônia produzindo formiato de amônia, que se transforma em formamida através de um processo de aquecimento.

A formamida inicia seu processo de decomposição parcial em monóxido de carbono e amônia a 180°C. Quando aquecida de forma abrupta, decompõe-se em cianeto de hidrogênio (HCN) e vapor d'água.

É pouco comum encontrar referências bibliográficas que registrem o uso de formamida como agente redutor em sistemas do tipo SCR em função do seu custo elevado, mas não em função de problemas em relação à sua capacidade de redução de NO_x.

Diversas misturas, entre elas misturas que utilizam formamida como agente redutor no sistema de redução catalítica, foram avaliadas neste trabalho. Uma vez que a utilização de uréia como precursor da amônia nestes sistemas, apesar de apresentar elevada eficiência, apresenta também elevada quantidade de amônia gerada no processo e não utilizada na redução de NO_x, surge a necessidade de se avaliar uma mistura alternativa à uréia, no caso a formamida, que apesar de apresentar eficiência inferior à uréia, apresenta quantidades praticamente nulas de amônia na saída do sistema catalítico seletivo.

2.2.8 Histórico

Devido a sua importância, em função de normas de emissões com limites cada vez mais severos, os sistemas de pós-tratamento de gases de escape do tipo catalisadores seletivos têm sido estudados por vários anos. A maior parte destes estudos é experimental, devido à complexidade envolvida em sua descrição matemática. Um breve histórico será apresentado, mostrando alguns dos trabalhos mais citados na literatura específica.

Jacob *et al* (1990) em seu estudo que gerou a patente nº DE102005059250-A1, utilizou a mistura entre água e formamida (HCONH₂) na redução de NO_x provenientes dos gases de escape, onde a mistura utilizada cataliticamente se decompunha em NH₃. Eles observaram que o sistema

em estudo se adéqua perfeitamente à aplicação veicular devido à resistência ao congelamento, estabilidade de armazenamento da mistura e por não acumular resíduos na tubulação de escape. Segundo Jacob *et al*, a formamida é um líquido facilmente miscível em água e pode ser utilizado para produzir misturas aquosas com pontos de congelamento que variam de -25 a -45°C, muito superior ao ponto de congelamento da mistura aquosa eutética de uréia, que apresenta ponto de congelamento de -11°C. Diferente da uréia, ele observou que a formamida é volátil, termicamente estável até os 160°C e pode ser decomposta quase que completamente em NH₃ e CO nos catalisadores seletivos e que o monóxido de carbono gerado não apresenta um risco ao sistema. Além disso, todos os produtos provenientes da reação entre a mistura e os gases de escape são gasosos; enquanto que os produtos gerados pela utilização da solução aquosa de uréia podem formar partículas sólidas. O esquema do experimento realizado por Jacob *et al* está representado na Figura 2.18.

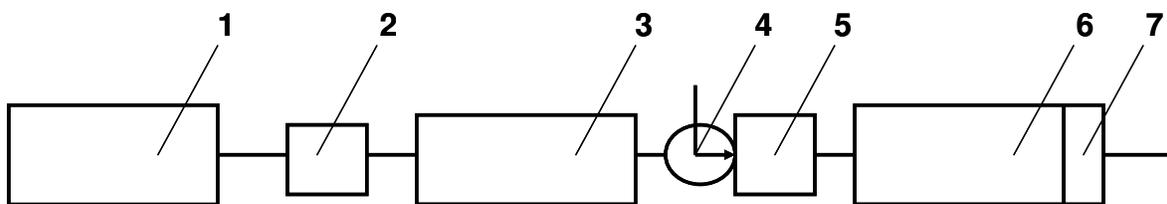


Figura 2.18 – Experimento utilizado nos estudos de Jacob *et al* em 1990. Motor diesel (1), turbocompressor (2), filtro de material particulado com revestimento catalítico de platina (3), injetor a baixas pressões para a injeção da mistura aquosa de formamida (4) misturador – evaporador revestido com material a base de zeolite do tipo ZSM5 (5), catalisador seletivo para a redução do óxido de nitrogênio (6) catalisador de oxidação DOC para reduzir as emissões de monóxido de carbono, o excesso de formamida, ácido fórmico e amônia (7).

Kawanami *et al* (1996) estudaram a redução de NO_x em motores diesel com catalisadores em aplicações de veículos pesados. Neste estudo foram utilizados catalisadores capazes de armazenar hidrocarbonetos para aumentar a conversão de NO_x e reduzir as perdas de consumo de combustível. Com este sistema, simultaneamente pode-se observar uma redução de 13% de NO_x e aproximadamente 30% de MP, armazenando os hidrocarbonetos liberados na combustão em regimes de baixas temperaturas e liberando-os em condições de elevadas temperaturas, para reduzir as emissões de NO_x.

Künkel *et al* (1999), ao contrário dos demais colegas da época, não utilizou amônia como agente redutor de NO_x e sim estudaram a redução utilizando um catalisador seletivo e o próprio diesel como agente redutor em um sistema de pós tratamento, para aplicação em veículos pesados. Utilizando como referência um ciclo transiente europeu, observaram que as características e o posicionamento do injetor do agente redutor têm enorme influência na distribuição do jato e conseqüentemente na eficiência do sistema. Reduções nas emissões de NO_x de aproximadamente 39% foram observadas com aumento de 5% no consumo de combustível, além de uma redução significativa nas emissões de HC e CO e mínima formação de N_2O , com níveis extremamente baixos, próximos ao limite mínimo de medição do analisador utilizado.

Hammer *et al* (1999) utilizando um motor diesel com cilindrada de 1,9 litros com 66 kW, avaliaram o potencial da utilização de plasma, para redução de óxido de nitrogênio em um sistema de pós tratamento do tipo redução catalítica seletiva, em gases de escape a temperaturas entre 60 e 180°C. Plasma gerado por descarga elétrica juntamente com um catalisador monolítico a base de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3 / \text{TiO}_2$ foram utilizados na redução catalítica seletiva. Reduções de até 60% de NO_x foram observadas e a utilização de plasma se mostrou eficiente e pode ser aplicada em sistemas veiculares segundo os autores.

Cant *et al* (1999) estudaram a reação da formamida e do nitrometano, dois possíveis intermediários na redução catalítica seletiva do NO_x em catalisadores a base de Co-ZSM5, H-ZSM5 e Cu-ZSM5. Eles observaram que a formamida reage completamente abaixo de 250°C, junto à base Co-ZSM5 com formação de NH_3 e CO por uma determinada rota e HCN e H_2O por outra rota e que a inclusão de NO causa a conversão parcial de NH_3 para N_2 a 300°C. Com a base H-ZSM5 o comportamento é similar, mas com uma maior conversão de NH_3 na presença de NO e que a reação junto à base Cu-ZSM5 produz CO_2 e N_2 , aparentemente devido a sua elevada capacidade de oxidação. Os pesquisadores concluíram que a formamida pode ser totalmente convertida para HCN, H_2O , NH_3 e CO em um catalisador com base Co-ZSM5 e H-ZSM5 a temperaturas abaixo de 250°C, que algumas reações com NH_3 acima de 300°C podem gerar N_2 e ainda que CO pode ser gerado até 360°C. O nitrometano é convertido a NH_3 e CO_2 via HNCO em um catalisador com base Co-ZSM5 e H-ZSM5 abaixo de 300°C e posteriormente o NH_3 será

convertido para N_2 . As duas reações geram basicamente N_2 e CO_2 em um catalisador com base Cu-ZSM5.

Gieshoff *et al* (2000) avaliaram um sistema de redução catalítica seletiva, utilizando uréia como agente redutor de óxido de nitrogênio e também utilizando um pré catalisador de oxidação, antes do catalisador seletivo em aplicações de veículos pesados. Eles observaram que o sistema composto por um pré-catalisador de oxidação permitiu ao sistema reduzir as emissões de NO_x em até 75%; nível excelente quando comparado à eficiência de apenas 45% utilizando o mesmo sistema sem o pré catalisador de oxidação. De acordo com os autores, a estratégia pode ser amplamente utilizada em veículos pesados, mas a introdução deste sistema ainda depende da solução de uma série de problemas como estratégia de injeção de uréia, disponibilidade de uréia no mercado e principalmente da aceitação do usuário final.

Walker *at al* (2003) avaliaram um sistema de redução dos gases de escape provenientes de um motor diesel aplicado em veículos pesados. Este sistema era composto por um filtro particulado e por um sistema de redução catalítica seletiva, possibilitando assim uma elevada conversão dos principais produtos da combustão em motores diesel como NO_x , MP, CO e HC. Este sistema proporciona uma redução de até 92% de NO_x , juntamente com uma redução de até 70% nos níveis de MP, além de HC e CO, que não puderam ser medidos em função dos níveis extremamente baixos. Adicionalmente um catalisador do tipo *slip*, para controle das emissões de amônia foi utilizado, fazendo assim, com que os níveis deste gás liberados não fossem superiores a 10 ppm.

Hammer *et al* (2008) estudaram a redução catalítica seletiva do óxido de nitrogênio proveniente dos gases de escape, utilizando como agente redutor a amônia obtida pela decomposição da guanidina, produto do metabolismo das proteínas, facilmente encontrado no suco de beterraba. As vantagens observadas pelos pesquisadores é que neste processo NH_3 é obtida de forma extremamente simples, sem a formação de produtos indesejáveis, podendo converter até 90% das emissões de óxido de nitrogênio. A mistura não é corrosiva, ao contrário das soluções aquosas utilizadas normalmente, tendo um maior potencial de formação de NH_3 , sendo também resistente ao inverno, apresentando ponto de congelamento de aproximadamente -

25°C. Neste estudo, conforme mostrado na figura 2.19, uma solução aquosa composta por 40% de formato de guanidina foi utilizada como precursor da amônia.

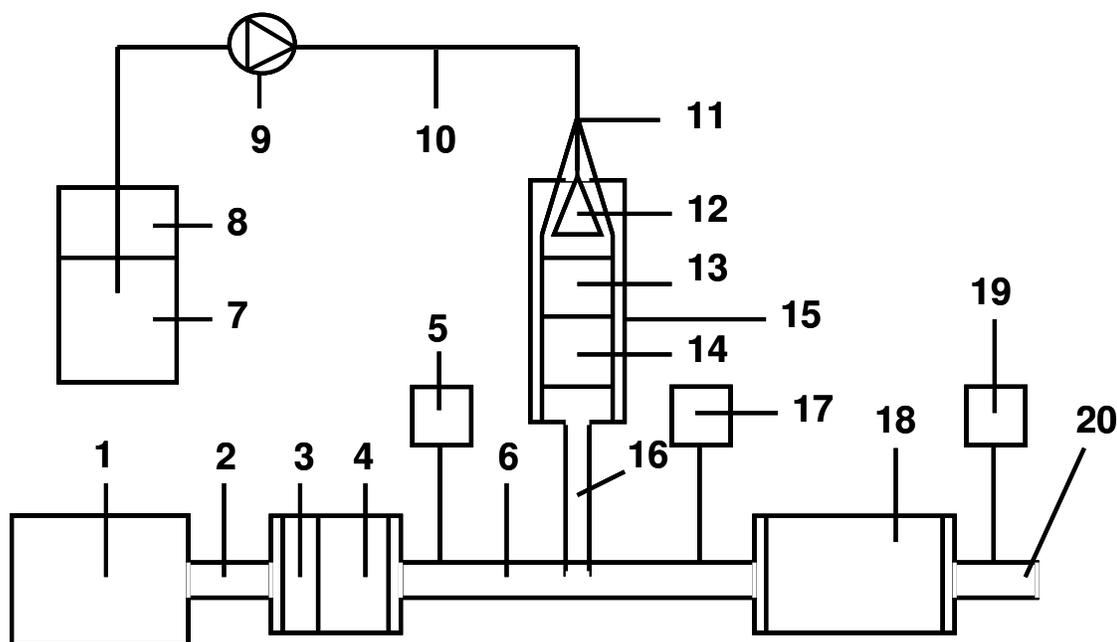


Figura 2.19 – Experimento utilizado nos estudos de Hammer et al em 2008. Motor diesel (1), tubo de escape intermediário (2), catalisador de oxidação a base de platina (3), filtro particulado (4), analisadores de gases (5, 17 e 19), tubo de escape secundário (6), tanque (7), solução formato de guanidina (8), bomba (9), tubulação de transporte da solução (10), reator (11), injetor (12), catalisadores (13 e 14), manta aquecedora (15), tubo de alimentação (16) e catalisador de redução seletiva (18).

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão apresentadas informações referentes aos equipamentos utilizados como motor, catalisador, sistema de injeção de agente redutor, agentes redutores, bancada de emissões, dinamômetro e analisador de amônia; além de informações sobre os procedimentos de teste, parâmetros de combustão e condições de contorno utilizadas durante os ensaios com diferentes agentes redutores.

3.1 – Descrição Experimental

Utilizando-se como base de estudo um motor diesel, com 4 cilindros em linha, cilindrada de 4,7 litros, taxa de compressão de 16,8:1, cabeçote de cilindros com 4 válvulas por cilindro, sistema de injeção eletrônico com capacidade máxima de injeção de 1600 bar, 200 cv de potência, 73,41 kgf.m de torque e sistema de pós-tratamento de gases de escape do tipo catalisador seletivo, cinco diferentes agentes redutores serão avaliados.



Figura 3.1 – Motor diesel utilizado nos ensaios instalado no banco de teste

Os agentes redutores avaliados são:

- Adblue (Mistura aquosa com 32% de uréia. Mistura utilizada atualmente na indústria automotiva)
- Uréia P.A. (Mistura aquosa com 32% de uréia pura)
- Formamida P.A. (Mistura aquosa com 32% de formamida pura)
- Uréia + Formamida (Mistura aquosa com 16% de uréia pura e 16% de formamida pura)
- Uréia + Formamida (Mistura aquosa com 32% de uréia pura e 32% de formamida pura)

Tabela 3.1 – Características gerais do motor diesel utilizado como objeto de estudo para redução de NO_x a partir de um sistema SCR.

Número e arranjo dos cilindros	4 em linha
Cabeçote	Individual 4 válvulas por cilindro
Diâmetro do Cilindro	105 mm
Curso do Pistão	137,0 mm
Ordem de ignição	1-4-3-2
Capacidade volumétrica	4748 cm ³
Taxa de compressão	16,8
Rotação de marcha lenta	800 ± 100 rpm
Máxima rotação governada	2550 rpm
Máxima potência	200 cv a 2200 rpm
Máximo torque	73.4 kgf.m a 1200 - 1600 rpm
Combustível	Diesel
Sistema de arrefecimento	60% água + 40% Etileno Glicol

Os ensaios foram realizados no Centro Tecnológico da MWM International Indústria de Motores Ltda., situado à Avenida das Nações Unidas, 22.002, em Santo Amaro em banco de teste equipado com dinamômetro elétrico, modelo Schenck W400. As análises dos gases de escape foram realizadas utilizando-se uma bancada de emissões Horiba modelo MEXA 7100 DEGR que utiliza os seguintes princípios de medição: Quimiluminescência para medição de NO_x, Infra-vermelho (NDIR) para medição de CO e CO₂, detecção de ionização de chama (FID) para HC e magneto pneumático para O₂. A incerteza de medição dos analisadores é de +/- 2% de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante. As medições de consumo de combustível foram efetuadas utilizando balanças gravimétricas AVL modelo 733S, com incerteza de medição de

+/- 1%. As medições de temperatura foram feitas utilizando termopares do tipo K com incerteza de medição de aproximadamente 0,75°C e transdutores de pressão VIATRAN para medição de pressões com incerteza de medição de 0,002 bar. A Figura 3.2 apresenta fotografias do sistema de análise de gases e sistema de aquisição de dados utilizado durante os ensaios.



Figura 3.2 – Bancada de emissões Horiba MEXA7100 DEGR utilizada nas medições de CO, CO₂, HC, NO_x e O₂ nos ensaios realizados.

O sistema de injeção do agente redutor utilizado nos ensaios foi fornecido pela Bosch, sistema DENOX 2.2. Este sistema possui uma bomba integrada para succionar o agente redutor, filtro, uma válvula PWM (*Pulse Width Modulation*) para controlar a dosagem de agente redutor, um injetor e uma unidade de controle eletrônica conforme Figura 3.3. As variáveis de entrada para o controle da dosagem de agente redutor são a rotação do motor, torque e temperatura dos gases de escape antes e após o catalisador. O módulo de controle contém 12 mapas tridimensionais. Um dos mapas contém a temperatura nominal dos gases de escape em função da carga do motor e da rotação. Os demais 11 mapas contêm os níveis de quantidade de uréia a serem injetados no sistema, dependendo da rotação e da carga.

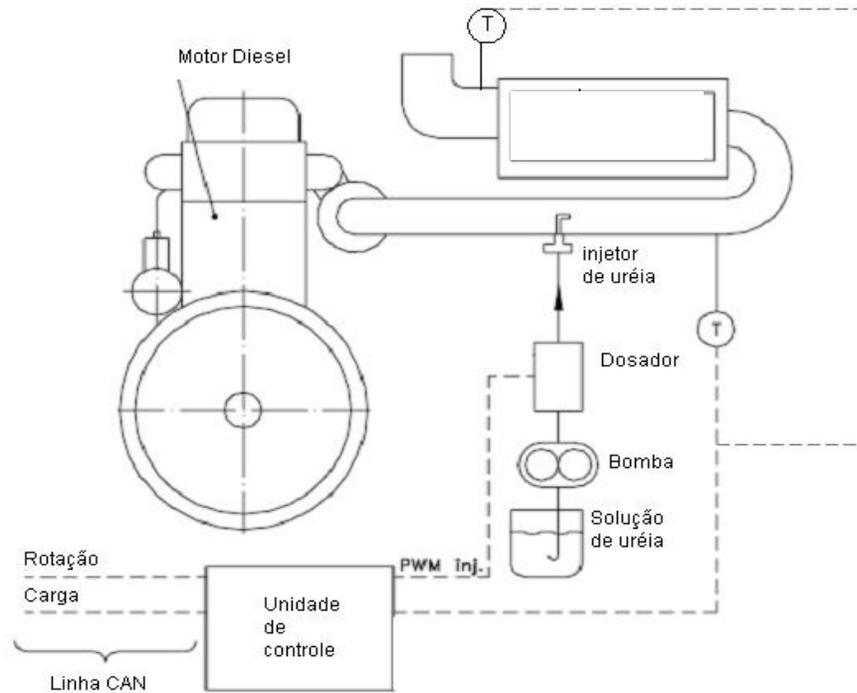


Figura 3.3 – Configuração do sistema de pós-tratamento de gases de escape do tipo catalisadores seletivos utilizado nos ensaios

Durante o desenvolvimento de sistemas de redução de NO_x do tipo catalisadores seletivos, onde a redução deste gás se dá a partir da utilização de um agente redutor, além dos gases medidos normalmente como CO , CO_2 , HC , NO_x e O_2 , a medição da emissão de amônia também é de suma importância, pois existe a preocupação entre a quantidade de NO_x reduzida e a quantidade de amônia liberada para a atmosfera. As análises das emissões de amônia nos ensaios foram feitas utilizando-se um analisador Siemens com diodo laser com incerteza de medição de $\pm 1\%$, central de controle LDS6 modelo 7MB6121, sensores LDS6 modelo 7MB6122 e tubulação modelo 7KQ2906 em aço inox aquecida a 200°C , conforme as fotografias apresentadas na Figura 3.4.

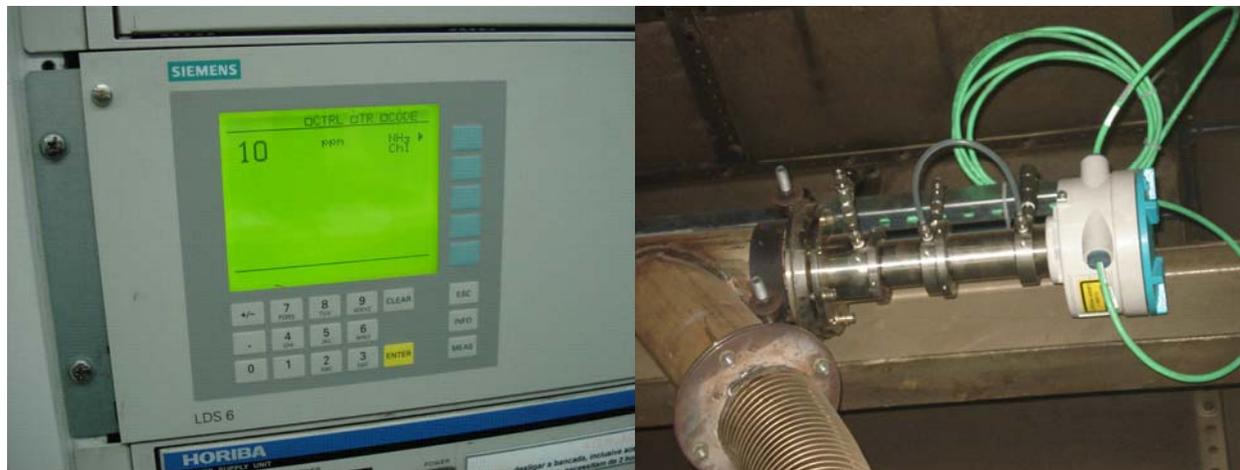


Figura 3.4 – Analisador de amônia e central de controle Siemens LDS6 com diodo laser

O catalisador utilizado para o sistema de redução catalítica seletiva nos ensaios, foi fornecido pela Johnson Matthey e é formado por dois substratos cerâmicos extrudados, de diâmetro de 10,5 polegadas e comprimento de 5 polegadas, obtidos a partir da mistura de um composto solúvel em água derivado de um metal selecionado e água. A mistura tem um teor de sólidos de 20 a 50% em peso. Após a secagem, os substratos extrudados foram impregnados com vanádio. A cerâmica utilizada é do tipo cordeirita. Este catalisador não contém metais nobres. A Figura 3.5 apresenta fotografias da tubulação de escape, da montagem do catalisador e injetor de agente redutor utilizados durante os ensaios.



Figura 3.5 – Tubulação de escape, catalisador a base de vanádio e injetor utilizados nos ensaios

Tabela 3.2 – Ciclo europeu estacionário ESC composto por 13 modos em função de rotação e carga respectivamente.

Modo (-)	Rotação (-)	Carga (%)	Fator Peso (%)	Duração (minutos)
1	Marcha Lenta	0	15	4
2	A	100	8	2
3	B	50	10	2
4	B	75	10	2
5	A	50	5	2
6	A	75	5	2
7	A	25	5	2
8	B	100	9	2
9	B	25	10	2
10	C	100	8	2
11	C	25	5	2
12	C	75	5	2
13	C	50	5	2

As rotações A, B e C são obtidas conforme os pontos ilustrados na Figura 3.7.

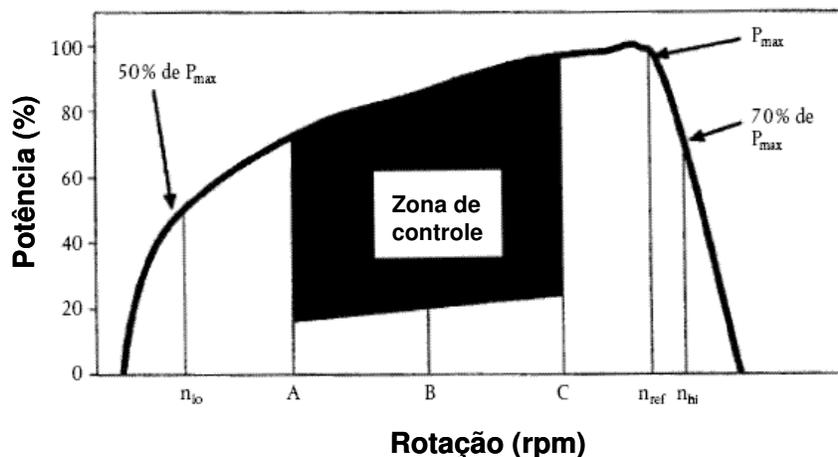


Figura 3.7 – Gráfico de Potência (%) em função de Rotação (rpm) para cálculo das Rotações A, B e C para a realização do ensaio de emissões do ciclo ESC

A rotação máxima (n_{hi}) é aquela onde se atinge 70% da potência líquida máxima declarada do motor acima da rotação de potência, já a rotação mínima (n_{lo}) é obtida com 50% da potência líquida máxima declarada abaixo da rotação de potência. As rotações A, B e C utilizadas durante os ensaios são então calculadas conforme as equações 3.1, 3.2 e 3.3 respectivamente.

$$A = n_{lo} + 0,25 (n_{hi} - n_{lo}) \quad \text{Equação 3.1}$$

$$B = n_{lo} + 0,50 (n_{hi} - n_{lo}) \quad \text{Equação 3.2}$$

$$C = n_{lo} + 0,75 (n_{hi} - n_{lo}) \quad \text{Equação 3.3}$$

A faixa de rotação que o motor em estudo normalmente trabalha vai de 800 rpm, na condição de marcha-lenta, até 2550 rpm na condição de máxima rotação governada, ou seja, máxima livre; onde, segundo a norma temos: A = 1372 rpm, B = 1700 rpm e C = 2032 rpm.

Os valores de torque e potência para os modos 8, 4, 3 e 9 em estudo são:

- Modo 9:

Torque: 21 kgf.m e Potência: 50 cv

- Modo 3:

Torque: 42 kgf.m e Potência: 100 cv

- Modo 4:

Torque: 63 kgf.m e Potência: 150 cv

- Modo 8:

Torque: 83 kgf.m e Potência: 200 cv

Inicialmente, para todos os modos em estudo, foram efetuadas leituras da emissão dos gases CO, CO₂, HC, NO_x e O₂ sem a utilização de qualquer composto para redução de NO_x e essas leituras foram consideradas como referência para as demais avaliações.

Para cada modo em estudo, foram fixados valores de vazão de agente redutor ($Q_{\text{agente_redutor}}$) calculados a partir da equação 3.4, utilizando valores de eficiência teórica chamados de Alpha, definidos na equação 3.5.

$$Q_{\text{agente_reductor}} = \left(\frac{NOx_{\text{pré_cat}} (ppm) \times (Potência (cv) / 1,36) \times 2.008}{1000 \times Alpha} \right) \times 1000 \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

$$Alpha = \frac{NOx_{\text{pós_cat}} (ppm)}{NOx_{\text{pré_cat}} (ppm)} \quad \text{Equação 3.5}$$

Com o motor sempre estabilizado na condição de rotação de 1700 rpm e torque correspondente a cada modo em estudo; após se atingir temperatura de água e óleo lubrificante acima de 85°C e 100°C respectivamente, via sistema DeNOx 2.2, as quantidades pré determinadas de agente reductor foram injetadas na tubulação de escape pouco antes do catalisador seletivo, durante 3 minutos. As quantidades injetadas para cada modo em função do valor Alpha, podem ser encontradas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Vazão de agente reductor em g/h para cada modo em estudo em função dos valores teóricos de Alpha.

Alpha / Modo	Vazão de Agente Redutor (g/h)			
	9	3	4	8
1,2	822,12	1523,41	2138,28	2851,04
1,1	753,61	1396,46	1960,09	2613,45
1,0	685,10	1269,51	1781,90	2375,87
0,9	616,59	1142,56	1603,71	2138,28
0,8	548,08	1015,61	1425,52	1900,69
0,7	479,57	888,66	1247,33	1663,11
0,6	411,06	761,71	1069,14	1425,52
0,5	342,55	634,76	890,95	1187,93
0,4	274,04	507,80	712,76	950,35
0,3	205,53	380,85	534,57	712,76
0,2	137,02	253,90	356,38	475,17
0,1	68,51	126,95	178,19	237,59

Para cada modo e agente reductor, via sistema de aquisição de dados Elipse, desenvolvido internamente, a partir dos valores de rotação, torque e vazão do agente reductor, foram coletados valores de NOx pós catalisador, Amônia, CO₂, CO, O₂ e HC e transferidos posteriormente para planilhas Excel conforme Figura 3.4.

Tabela 3.4 – Tabela Excel utilizada na coleta de dados a partir de rotação, torque e vazão do agente redutor

ROTACAO	CARGA	POT	Alpha	Q AGENTE	Q AGENTE	NOx PreCAT	NOx PosCat	NOx PreCAT	NOx PosCat	Eficiência	Amonia	CO2	CO	O2	HC
rpm	kgf	kW		g/h	mg/s	ppm	ppm	g/kWh	g/kWh	%	ppm	%	ppm	%	ppm
1700	87.0	111	1.2	2138	594	1100	15	8.00	0.11	0.99	70	8.73	40	8.85	7
1700	87.0	111	1.1	1960	544	1100	20	8.00	0.15	0.98	30	8.78	40	8.85	7
1700	87.0	111	1.0	1782	495	1100	60	8.00	0.44	0.95	8	8.71	40	8.79	7
1700	87.0	111	0.9	1604	445	1100	150	8.00	1.09	0.86	2	8.72	41	8.88	7
1700	87.0	111	0.8	1426	396	1100	250	8.00	1.82	0.77	0	8.76	41	8.87	6
1700	87.0	111	0.7	1247	346	1100	350	8.00	2.55	0.68	0	8.65	40	8.87	7
1700	87.0	111	0.6	1069	297	1100	450	8.00	3.27	0.59	0	8.71	41	9.37	6
1700	87.0	111	0.5	891	247	1100	560	8.00	4.07	0.49	0	8.68	42	8.85	7
1700	87.0	111	0.4	713	198	1100	660	8.00	4.8	0.40	0	8.62	41	8.83	7
1700	87.0	111	0.3	535	148	1100	750	8.00	5.46	0.32	0	8.74	42	9.03	6
1700	87.0	111	0.2	356	99	1100	850	8.00	6.18	0.23	0	8.61	42	9.04	7
1700	87.0	111	0.1	178	49	1100	965	8.00	7.02	0.12	0	8.64	41	8.84	7

3.3 – Parâmetros de Combustão e Condições de Contorno

Durante os ensaios, com o objetivo de evitar possíveis variações que pudessem causar diferenças significativas nos resultados das emissões dos gases em estudo, houve a preocupação de controlar alguns parâmetros envolvidos no processo para os diferentes modos avaliados. Dentre estes parâmetros, inicialmente pode-se citar as condições de contorno como as temperaturas do diesel e da água. A Figura 3.8 mostra os valores de temperatura do diesel e da água controlados durante os ensaios, bem como os valores de temperatura do óleo lubrificante para os diferentes modos.

Utilizando-se o sistema de controle e automação disponível no banco de teste onde os ensaios foram realizados, as temperaturas do diesel e da água do sistema de arrefecimento foram ajustadas para 40°C e 80°C, respectivamente. O sistema de automação possui uma variação de até +/- 2°C em relação aos parâmetros ajustados, de modo que esta variação não altera profundamente o comportamento do processo de combustão, não causando assim, alterações nas emissões para cada modo ensaiado. A temperatura de óleo lubrificante é apenas informativa, pois o banco de teste utilizado não possui sistema de controle para esta grandeza.

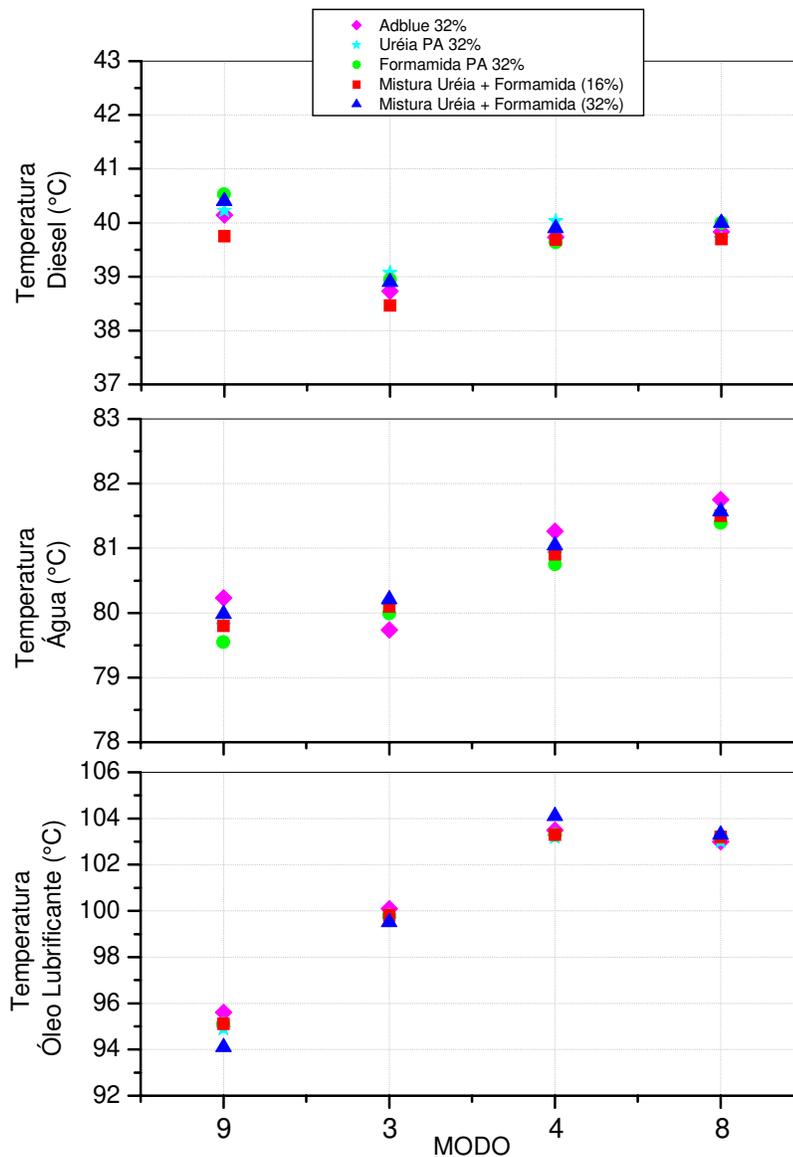


Figura 3.8 – Condições de contorno: temperatura de diesel, água e óleo lubrificante para os diferentes modos avaliados

Outros parâmetros que tem influência direta no comportamento do processo de combustão e também foram controlados durante os ensaios para cada modo avaliado são:

- Temperatura e pressão de admissão / entrada do compressor: T1 e P1
- Temperatura e pressão antes do resfriador de ar (intercooler): T21 e P21
- Temperatura e pressão no coletor de admissão / pós resfriador de ar: T22 e P22
- Temperatura e pressão no coletor de escape: T3 e P3
- Temperatura e pressão após turbina: T4 e P4

O detalhamento dos pontos de instrumentação de temperaturas e pressões no motor em estudo pode ser visto na Figura 3.9.

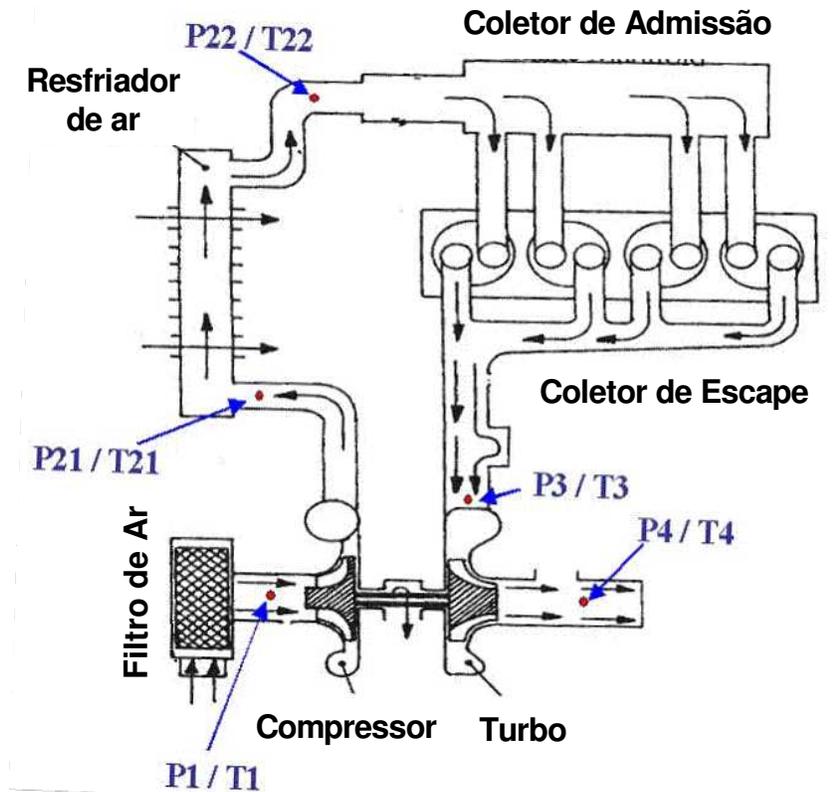


Figura 3.9 – Esquema dos pontos de instrumentação de temperaturas e pressões no motor utilizado como objeto de estudo

Para as temperaturas mostradas na Figura 3.10, apenas a temperatura do coletor de admissão T22 foi controlada via sistema de controle e automação do banco de teste, onde o valor de 33°C foi ajustado para os testes dos diferentes modos e a variação observada foi de aproximadamente +/- 1°C, fato que não causa alterações no processo de combustão e conseqüentemente nas emissões gasosas. As demais temperaturas como T1, T21, T3 e T4 apresentam excelente repetibilidade nos testes realizados com diferentes agentes redutores nos diferentes modos ensaiados.

A Figura 3.10 mostra os valores de temperatura obtidos durante os ensaios para cada modo ensaiado seguindo o esquema mostrado na Figura 3.9.

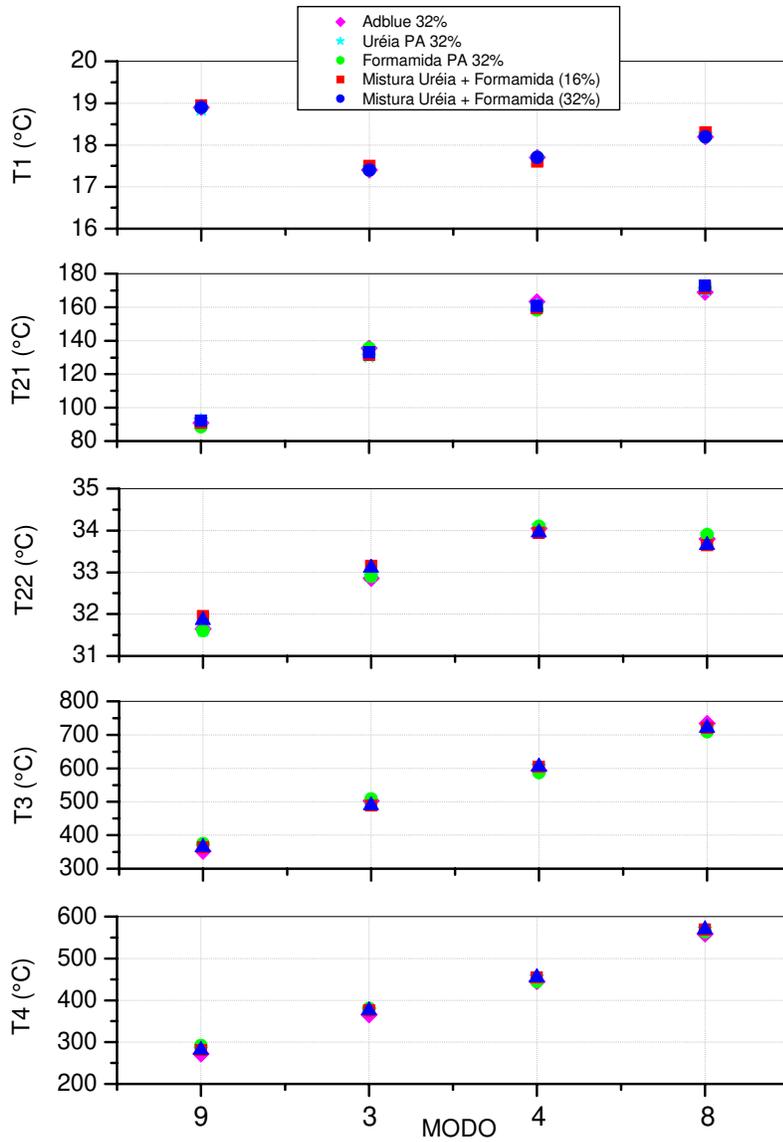


Figura 3.10 – Condições de contorno: T1, T21, T22, T3 e T4 para os diferentes modos avaliados

As pressões mostradas na Figura 3.11, como P1, P21, P22, P3 e P4 apresentaram excelente repetibilidade nos testes realizados com diferentes agentes redutores nos diferentes modos ensaiados, apesar de não serem controladas diretamente pelo sistema de controle e automação disponível no banco de teste.

A Figura 3.11 mostra os valores de pressão obtidos durante os ensaios para cada modo ensaiado, seguindo o esquema mostrado na Figura 3.9.

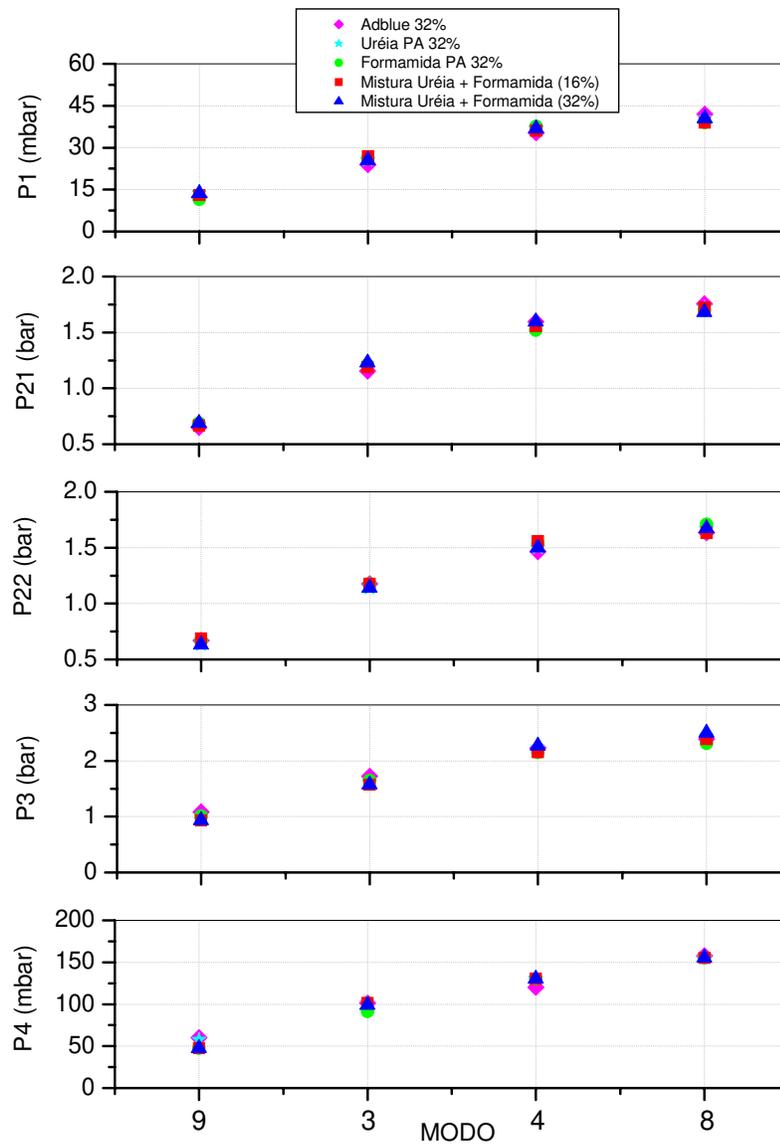


Figura 3.11 – Condições de contorno: P1, P21, P22, P3 e P4 para os diferentes modos avaliados

Conforme mencionado anteriormente, cada modo em estudo possui diferentes valores de torque e potência e, conseqüentemente, diferentes valores de temperatura de gases de escape, o que permite observar a eficiência de cada composto em relação aos diferentes níveis de temperatura de escape. A figura 3.12 mostra os diferentes valores de torque e potência para cada modo ensaiado.

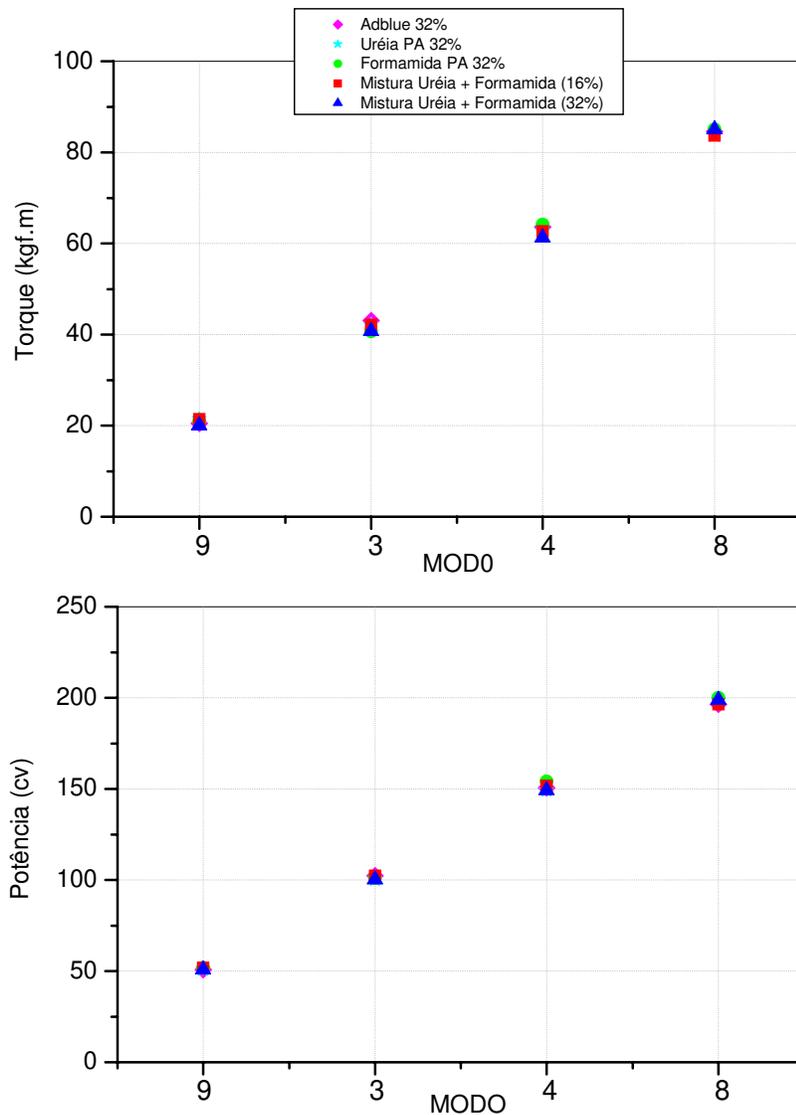


Figura 3.12 – Valores de torque e potência para cada modo ensaiado.

Além das condições de contorno mencionadas anteriormente, outras variáveis de suma importância para o processo de combustão são os parâmetros de combustão, que foram também rigorosamente controlados para assegurar que as alterações obtidas nos resultados de emissões de gases de escape, fossem única e exclusivamente consequência da utilização dos diferentes tipos de agente redutor. Dentre os parâmetros de combustão podemos citar os mais importantes:

- Início da injeção principal de combustível ($^{\circ}$ APMS).
- Quantidade de combustível na injeção principal (mg/stk).
- Início da pré-injeção de combustível (DIF).

- Quantidade de combustível na pré-injeção (mg/stk)
- Pressão de injeção de combustível (bar)

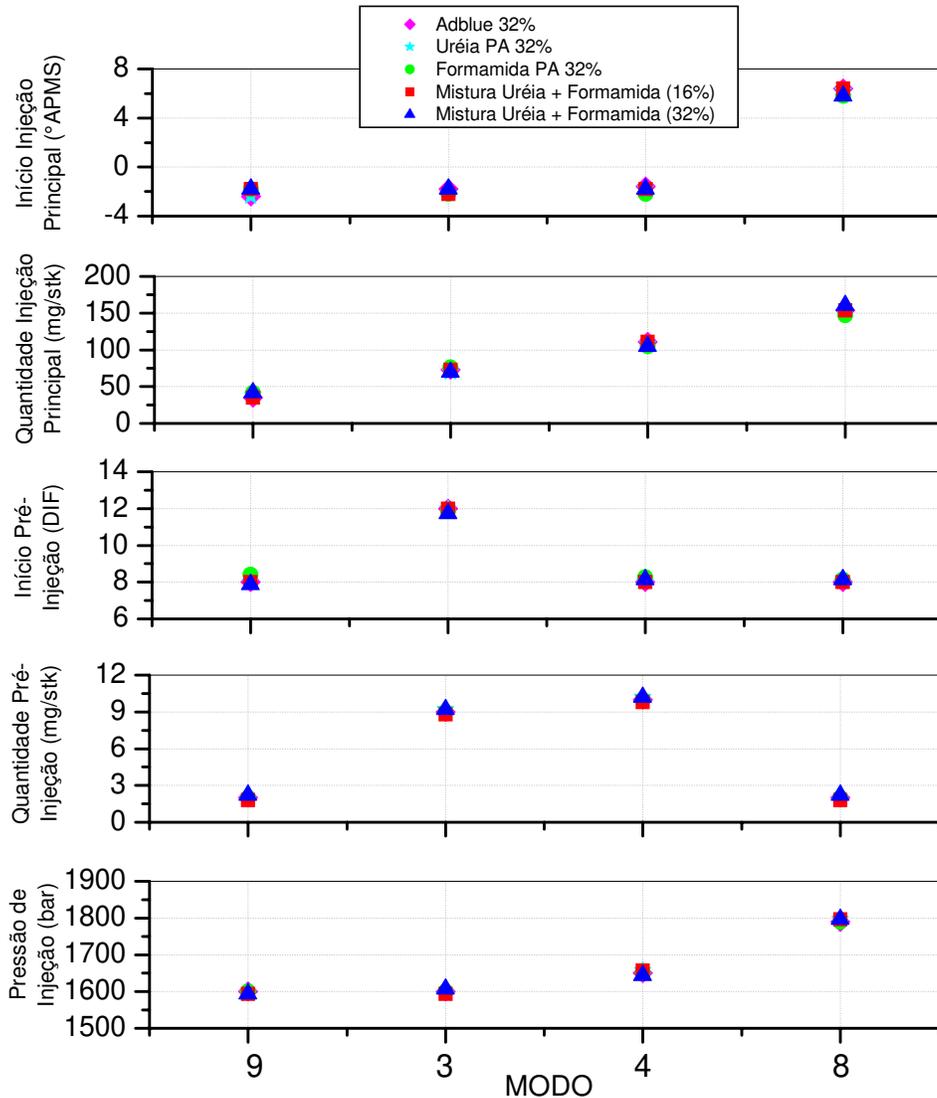


Figura 3.13 – Parâmetros de combustão: início da injeção principal de combustível, quantidade de combustível na injeção principal, início da pré-injeção de combustível, quantidade de combustível na pré-injeção e pressão de injeção de combustível

Outro parâmetro de igual importância para as análises de eficiência do sistema de redução catalítica seletiva é a vazão de escape. Sendo que a vazão de escape é a soma da vazão de combustível mais a vazão de ar de admissão, segundo a lei de conservação de massa. Observe na Figura 3.14, que a variação desta grandeza para os ensaios realizados com diferentes agentes redutores não é superior a 3%.

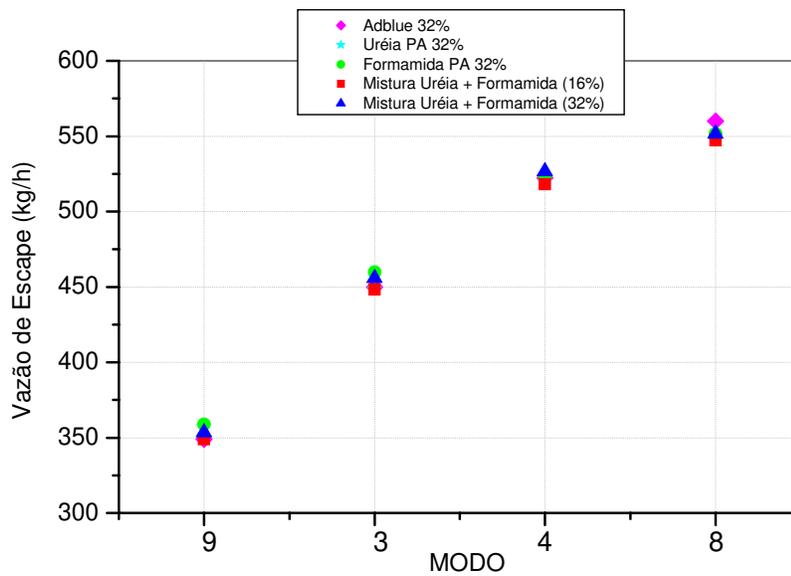


Figura 3.14 – Vazão de escape para os diferentes modos ensaiados

Além das condições de contorno e parâmetros de combustão expostos anteriormente, outras duas grandezas também importantes para as análises são as temperaturas de entrada e saída dos gases de escape no catalisador SCR utilizado nos ensaios, conforme Figura 3.15 e 3.16 respectivamente.

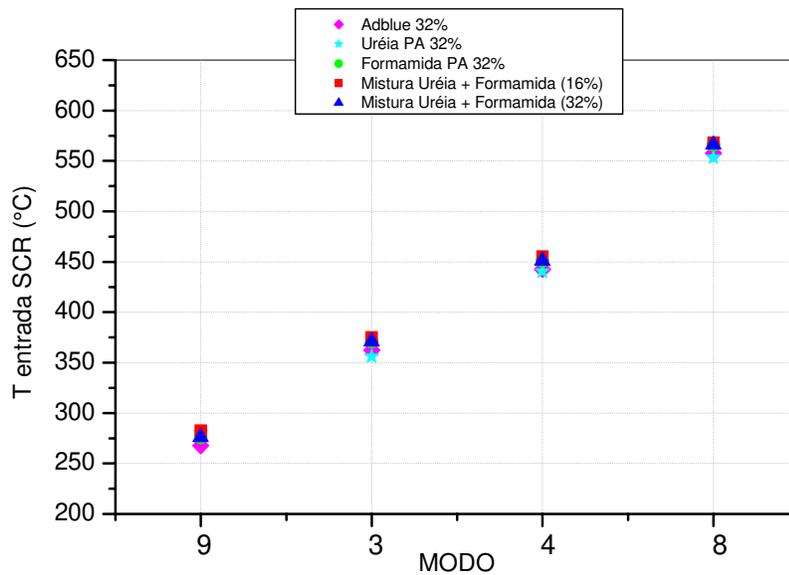


Figura 3.15 – Temperaturas de entrada dos gases de escape no catalisador SCR utilizado nos ensaios

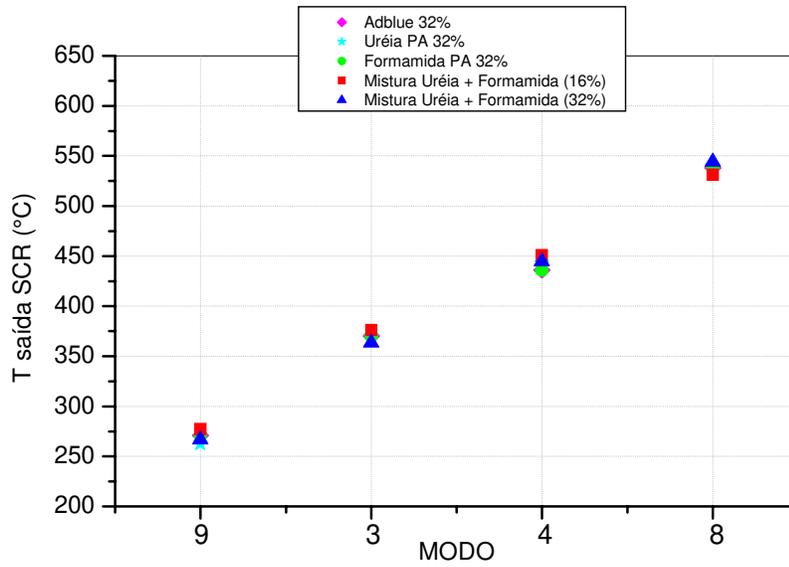


Figura 3.16 – Temperaturas de saída dos gases de escape no catalisador SCR utilizado nos ensaios

Capítulo 4 – Resultados Experimentais

Conforme mencionado no Capítulo 3, os agentes redutores avaliados foram:

- Adblue (Mistura aquosa com 32% de uréia. Mistura utilizada atualmente na indústria automotiva)
- Uréia P.A. (Mistura aquosa com 32% de uréia pura)
- Formamida P.A. (Mistura aquosa com 32% de formamida pura)
- Uréia + Formamida (Mistura aquosa com 16% de uréia pura e 16% de formamida pura)
- Uréia + Formamida (Mistura aquosa com 32% de uréia pura e 32% de formamida pura)

Para cada agente redutor ensaiado, os resultados serão comentados a seguir em função dos seguintes gases:

- NO_x (ppm) e Amônia (ppm)
- CO (ppm)
- HC (ppm)
- CO_2 (% em volume) e O_2 (% em volume)

Uma vez que a eficiência do sistema de redução seletiva é diretamente proporcional à temperatura de entrada do gás no catalisador, a tabela 4.1 apresenta os valores médios de temperatura dos gases de escape no coletor de escape (T3), na tubulação de escape após a turbina (T4), bem como as temperaturas de entrada e saída dos gases no catalisador seletivo, obtidos entre os diversos ensaios realizados com os diferentes tipos de agentes redutores.

Tabela 4.1 – Valores de temperatura dos gases de escape no coletor de escape (T3), após a turbina (T4) e antes e depois do catalisador seletivo

Modo	T3 (°C)	T4 (°C)	T _{entrada} SCR (°C)	T _{saída} SCR (°C)
9	364	281	276	266
3	489	375	371	363
4	605	455	451	444
8	721	569	566	543

4.1 – Análises das Emissões de NO_x vs Amônia

Nesta seção são apresentados os resultados das emissões de NO_x na saída do catalisador em função da vazão de agente redutor injetado. As Figuras 4.1 a 4.4 apresentam os resultados de NO_x para os quatro modos ensaiados.

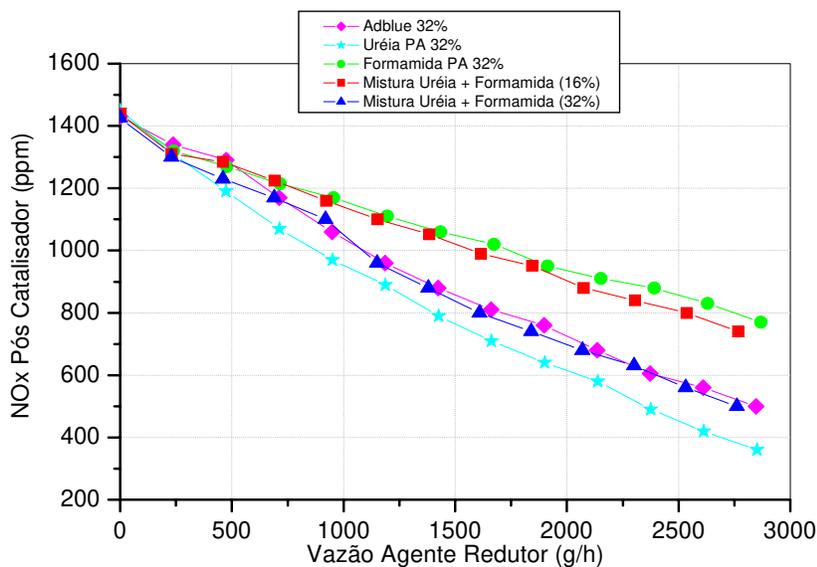


Figura 4.1 – Valores de NO_x pós-catalisador em ppm para o Modo 8

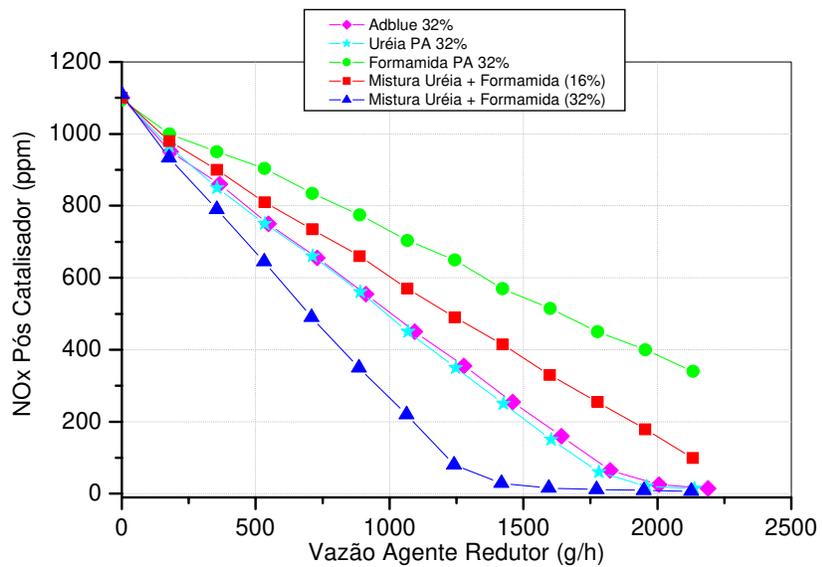


Figura 4.2 – Valores de NO_x pós-catalisador em ppm para o Modo 4

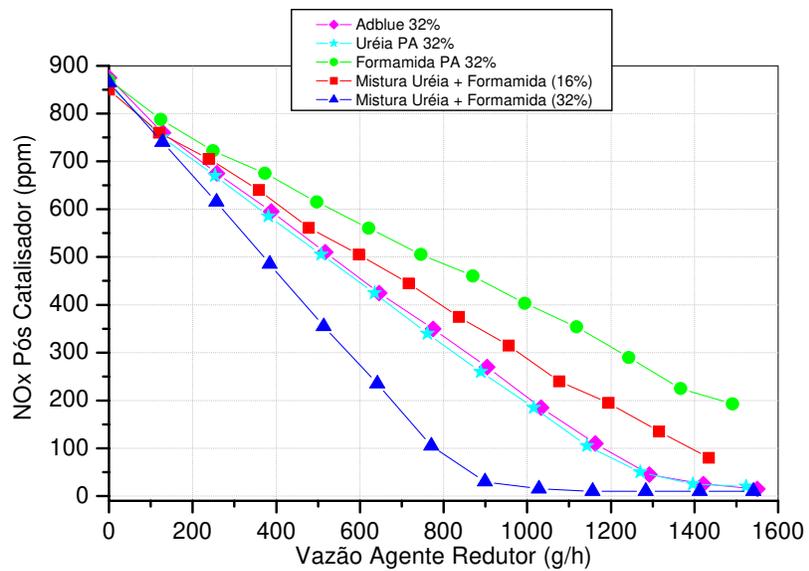


Figura 4.3 – Valores de NO_x pós-catalisador em ppm para o Modo 3

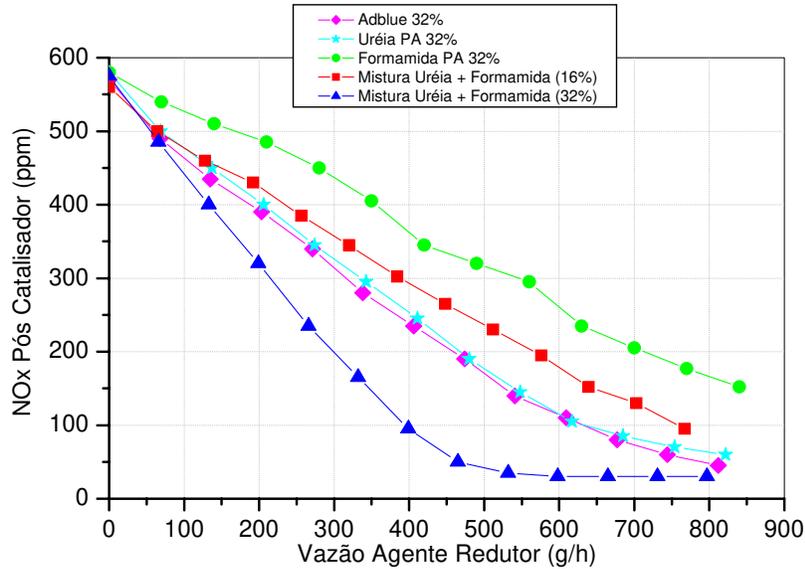


Figura 4.4 – Valores de NO_x pós-catalisador em ppm para o Modo 9

Conforme comentado, a avaliação do sistema de redução deve também observar o comportamento da emissão de amônia, pois nem sempre toda amônia convertida será utilizada para neutralizar o NO_x, dependendo da concentração desse poluente, da vazão e tipo de agente e da temperatura dos gases. As Figuras 4.5 a 4.8 apresentam os resultados para emissão de amônia para os modos estudados.

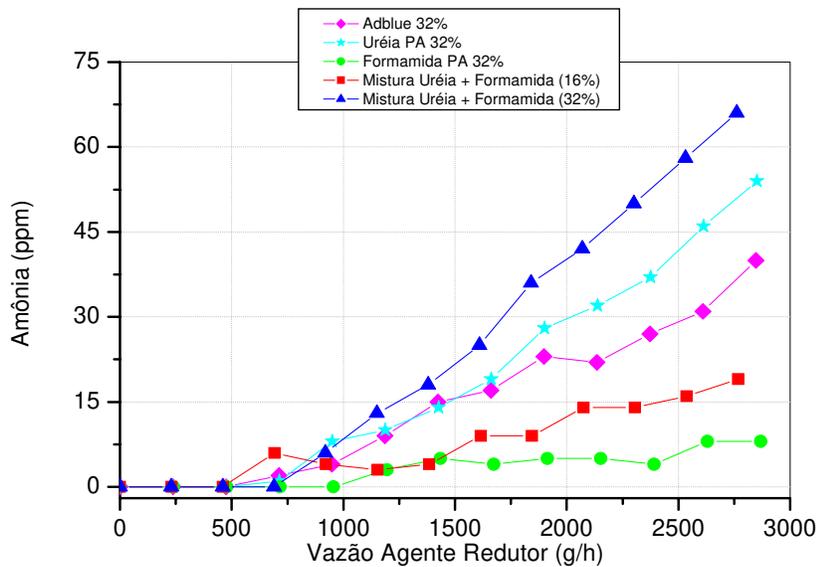


Figura 4.5 – Valores de Amônia em ppm para o Modo 8

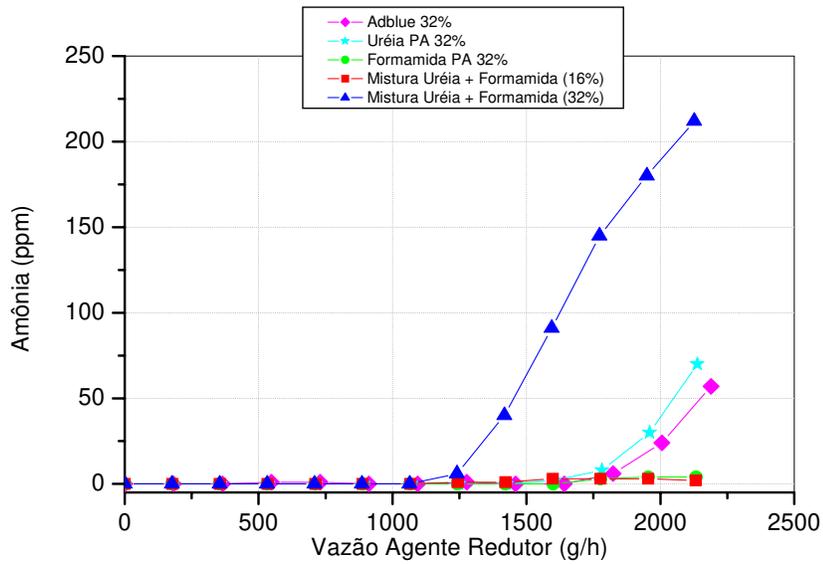


Figura 4.6 – Valores de Amônia em ppm para o Modo 4

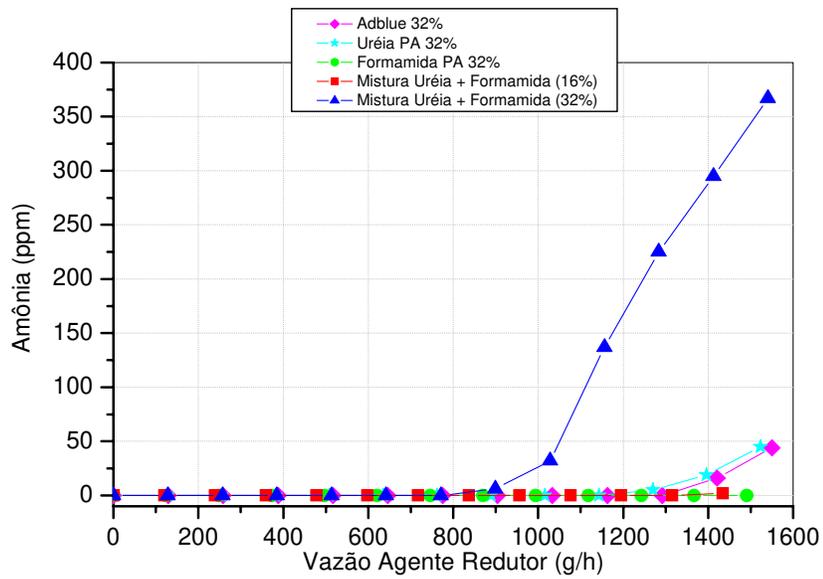


Figura 4.7 – Valores de Amônia em ppm para o Modo 3

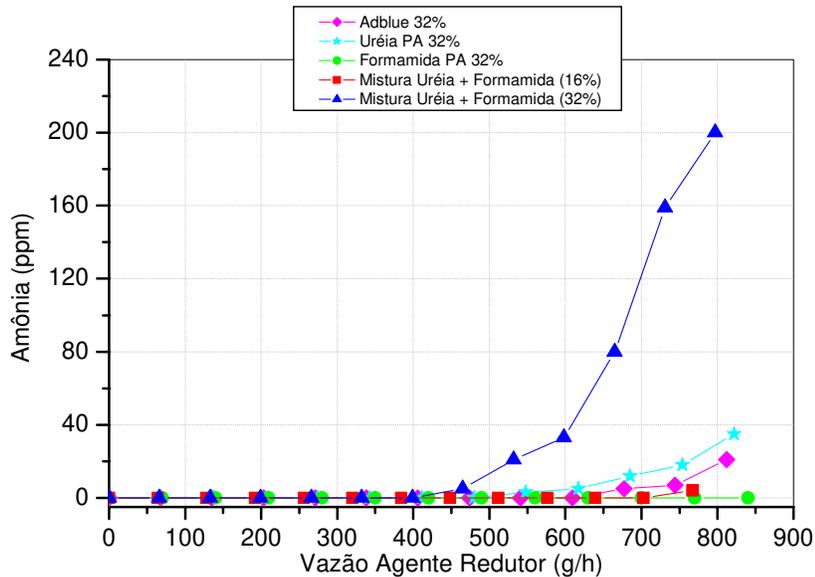


Figura 4.8 – Valores de Amônia em ppm para o Modo 9

Os resultados para as emissões de NO_x mostraram que os agentes Adblue 32% e uréia 32% possuem comportamento muito próximo, o que era de se esperar, já que ambos possuem o mesmo teor de uréia.

De um modo geral, também se notou que para a formamida 32% ou misturada a 16% com a uréia, houve uma redução na eficiência da redução de NO_x em comparação com agentes com misturas de uréia 32%. Por outro lado, para os modos de temperatura mais baixas, 9, 3 e 4, a formamida misturada com uréia a 32% é bastante eficiente para redução do NO_x chegando à completa eliminação do poluente com uma menor vazão de agente redutor em relação aos outros agentes, cerca de 75% da vazão de Adblue 32% e uréia 32% para o modo 4.

Aparentemente com o aumento da temperatura, modo 8, a formamida perde de forma mais intensa a sua eficiência de remoção. A mistura uréia / formamida 32% reduz a sua eficiência e passa a ter uma ação próxima às ações do Adblue 32% e uréia 32%. Contudo, a temperaturas acima de 460°C , a eficiência de conversão de NO_x para todos os agentes redutores avaliados apresenta uma redução significativa quando comparada à eficiência apresentada pelos mesmos agentes em modos com temperaturas mais baixas, como os modos 9, 3 e 4, que operam na faixa de 270 a 450°C .

Com relação à emissão de amônia, nota-se que para os modos 9, 3 e 4 quando a concentração de NO torna-se baixa, ou seja, aproxima-se do ponto de anulação da emissão de NO_x, inicia-se um aumento exponencial da emissão da amônia. Para esses modos, os agentes com presença de formamida não apresentaram emissão de amônia, mas por outro lado, a anulação do NO_x não aconteceu até a vazão de agente aqui investigada.

Adicionalmente, para situação de temperatura mais elevada, modo 8, nota-se de uma forma geral, uma queda de eficiência dos agentes, o que provoca acentuadas emissões de amônia, mesmo distante da anulação da emissão de NO_x, diferente do que aconteceu nos modos de temperatura mais baixa.

A figura 4.9 apresenta uma comparação entre as eficiências de remoção de NO_x obtidas com os diferentes agentes redutores avaliados nos diferentes modos, 8, 4, 3 e 9, de acordo com a Equação 4.1.

$$Eficiência = 1 - \left(\frac{NOx \text{ pós catalisador}}{NOx \text{ pré catalisador}} \right) \quad \text{Equação 4.1}$$

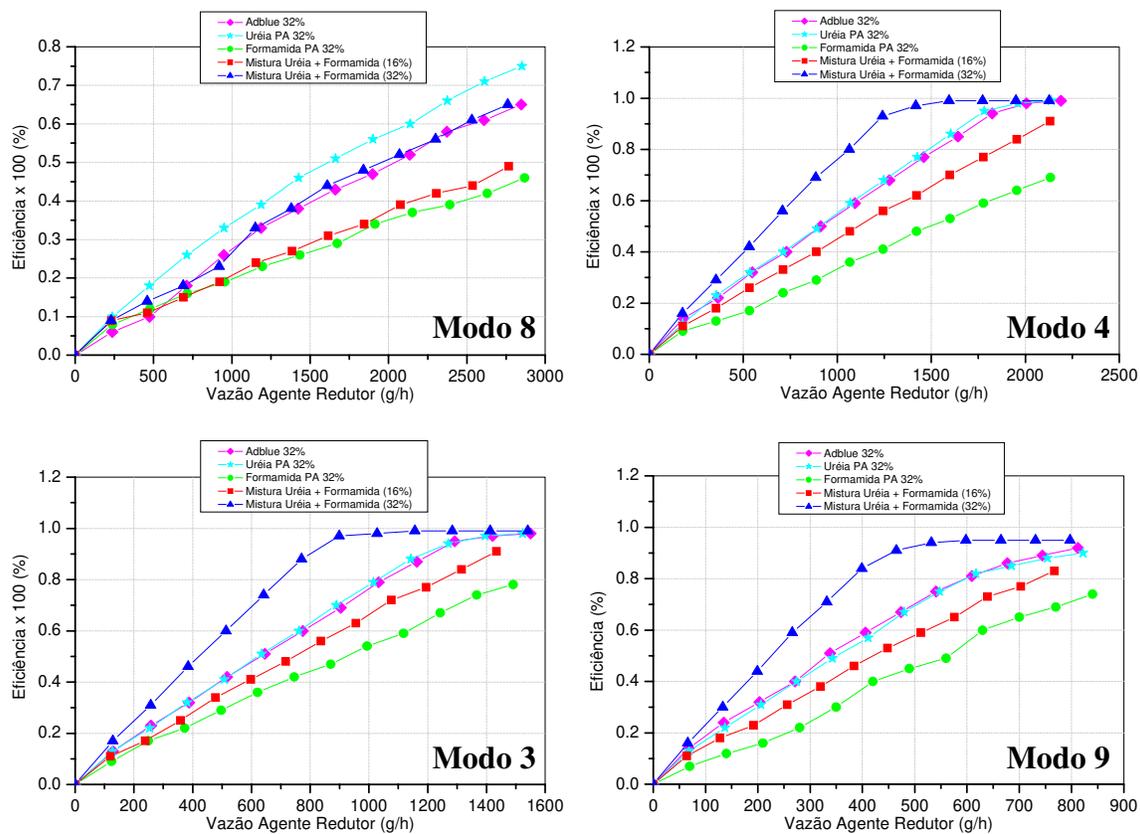


Figura 4.9 – Comparativo entre eficiências do sistema catalítico SCR para os diferentes agentes redutores nos diferentes modos ensaiados

4.2 – Análises das Emissões de CO

Nesta seção são apresentados os resultados das emissões de CO na saída do catalisador em função da vazão de agente redutor injetado. As Figuras 4.10 a 4.13 apresentam esses resultados para os quatro modos ensaiados.

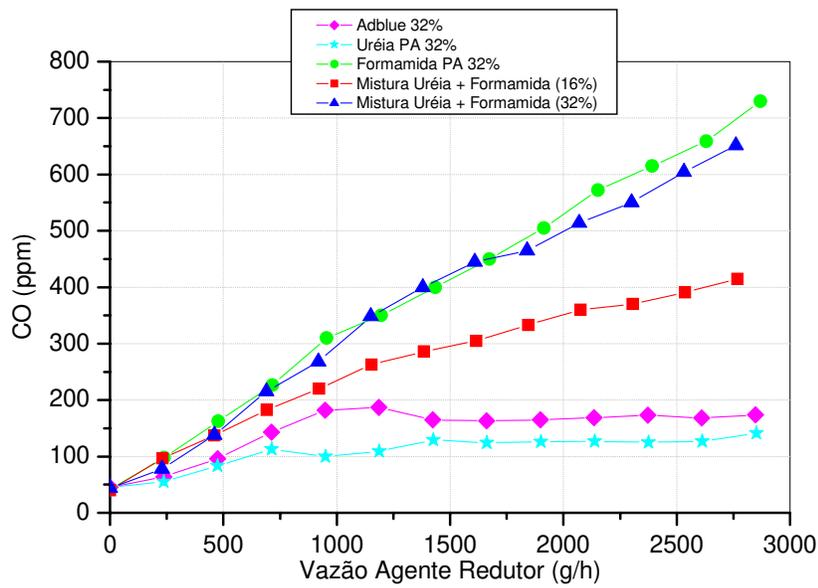


Figura 4.10 – Valores de CO em ppm para o Modo 8

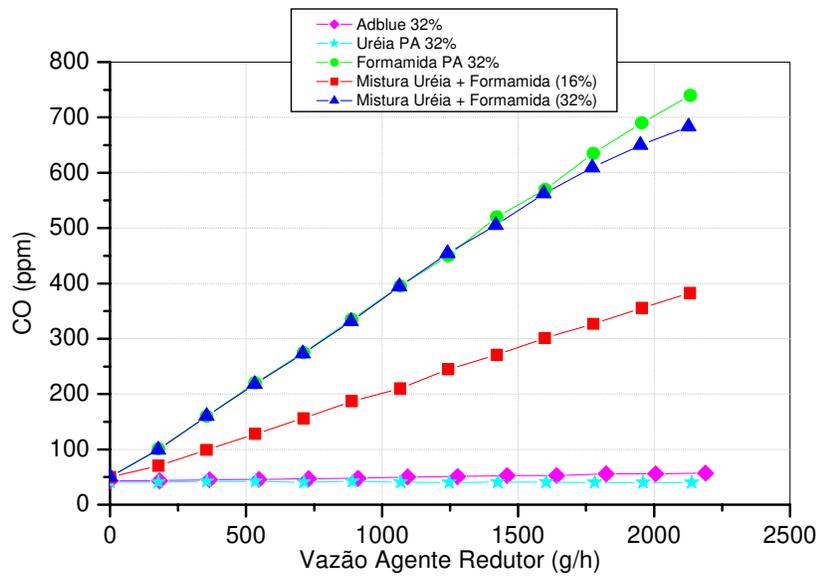


Figura 4.11 – Valores de CO em ppm para o Modo 4

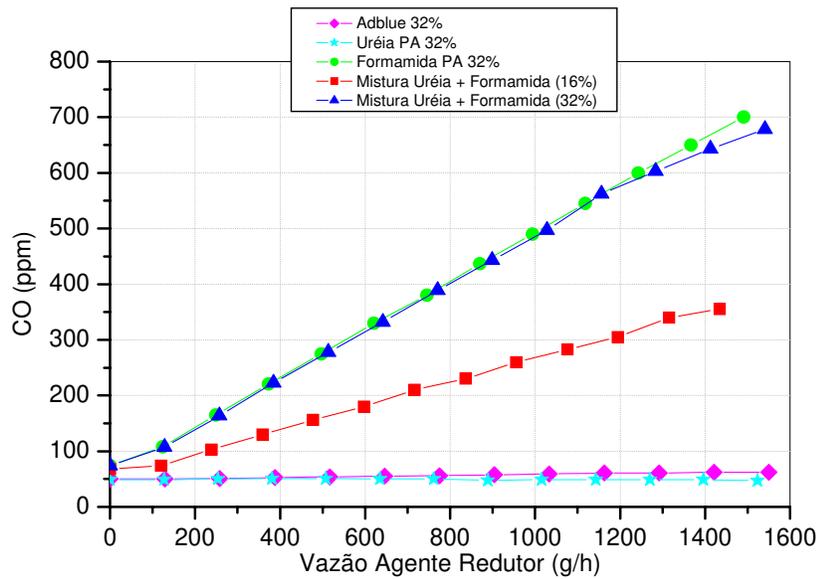


Figura 4.12 – Valores de CO em ppm para o Modo 3

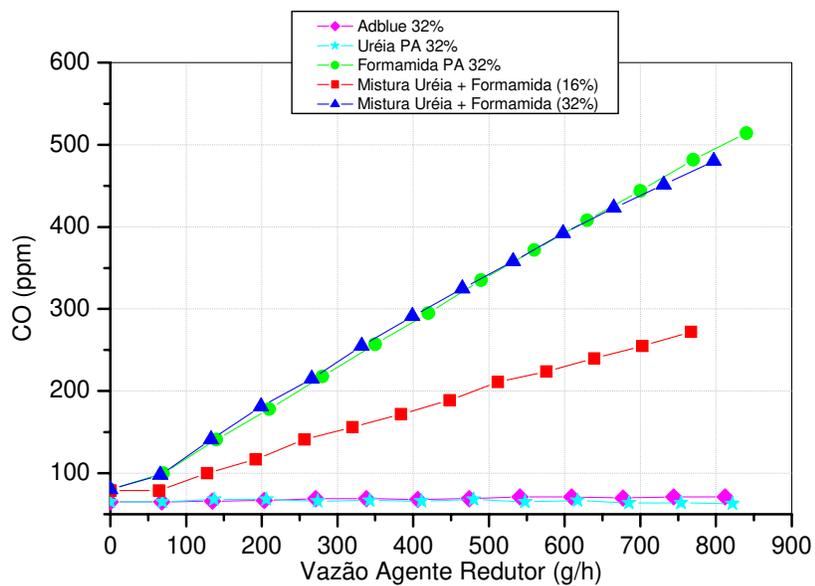


Figura 4.13 – Valores de CO em ppm para o Modo 9

Os resultados para as emissões de CO mostraram que os agentes formamida 32% e formamida misturada a 32% com uréia, possuem comportamento muito próximo em relação à emissão deste gás, seguidos pela mistura uréia / formamida 16%.

De um modo geral, também se notou que os agentes que não possuem formamida em sua composição, apresentaram valores de emissão de CO praticamente iguais aos valores obtidos nos testes de referência, ou seja, sem injeção de agentes redutores.

Para os agentes a base de uréia, como não se observa um aumento significativo da emissão de CO, pode-se considerar que a produção de amônia seguiu a rota de decomposição da uréia, conforme reação 2.21, onde os produtos da reação são somente amônia e dióxido de carbono. Desta forma, a rota de termólise direta da uréia, onde a amônia se formaria via NH_2 e haveria produção de CO, não se desenvolveu de maneira pronunciada. Já para o caso dos agentes que possuem formamida, a principal rota de formação da amônia foi através da formação do hidróxido de amônia, que se decompõem em amônia e água, conforme reação 2.27; contudo, sua formação depende da termólise do formiato de amônia, quando forma-se o CO conforme reação 2.26.

Analisando-se as emissões de CO nos diferentes modos, para uma mesma quantidade de agente redutor injetada, observa-se que quanto menor a temperatura de entrada no catalisador seletivo, maior a formação de CO, conforme tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Emissão de CO (ppm) em função da quantidade de agente redutor em g/h para os quatro modos avaliados

Modo	T _{entrada} SCR	Emissão de CO (ppm) em Função da Quantidade Injetada de Agente Redutor (g/h)					
		500	800	1000	1500	2000	2500
9	276	350	480	550	-	-	-
3	371	280	400	500	680	-	-
4	451	220	350	380	530	700	800
8	566	200	300	310	420	500	600

A maior presença de CO em temperaturas mais baixas na entrada do catalisador pode ser atribuída a uma maior dificuldade de uma possível oxidação do CO com espécies hidrogenadas

presentes nos produtos de combustão, como por exemplo $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$; que por se tratar de um processo endotérmico, maiores temperaturas facilitariam essa oxidação.

4.3 – Análises das Emissões de HC

Nesta seção são apresentados os resultados das emissões de HC na saída do catalisador em função da vazão de agente redutor injetado. As Figuras 4.14 a 4.17 apresentam esses resultados para os quatro modos ensaiados.

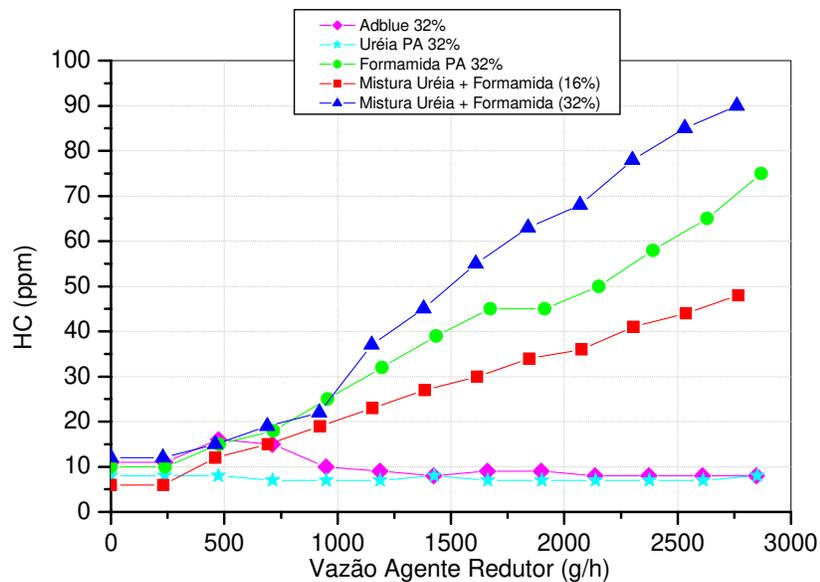


Figura 4.14 – Valores de HC em ppm para o Modo 8

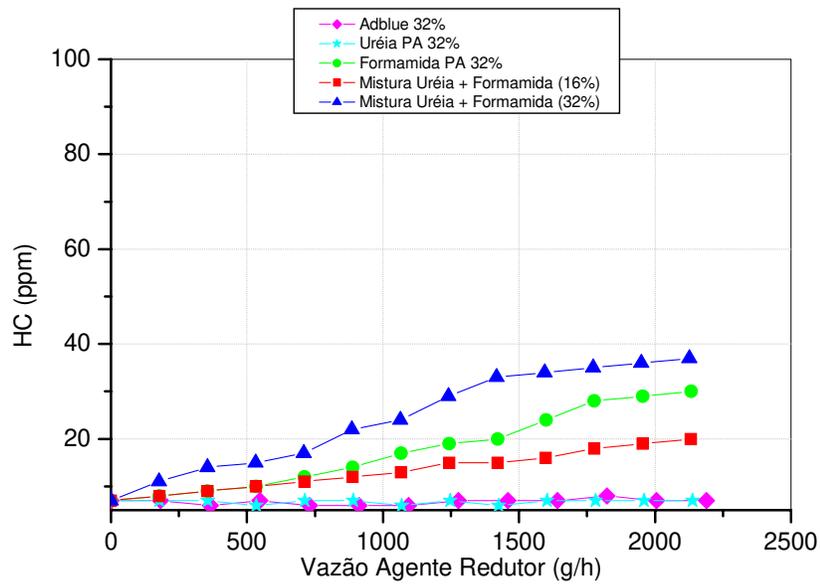


Figura 4.15 – Valores de HC em ppm para o Modo 4

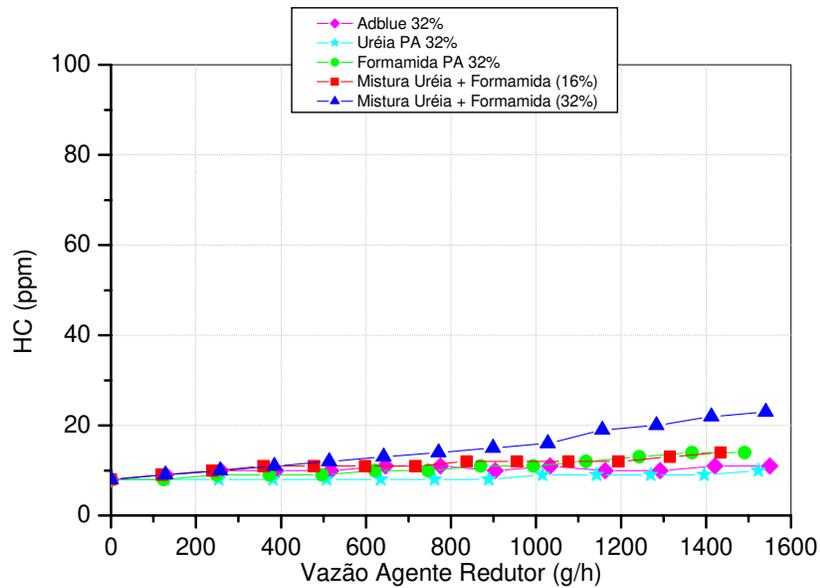


Figura 4.16 – Valores de HC em ppm para o Modo 3

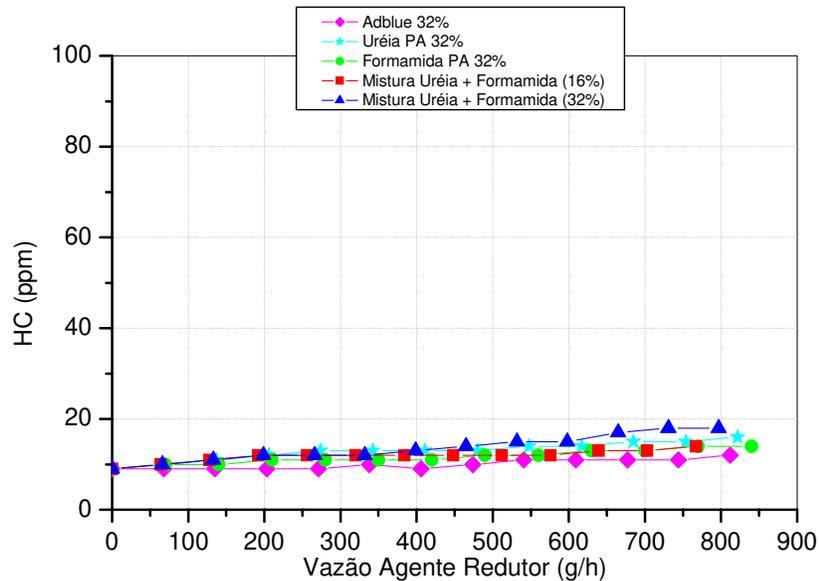


Figura 4.17 – Valores de HC em ppm para o Modo 9

Nota-se que há uma maior tendência de formação de HC para os agentes que possuem formamida em sua composição. Nesses casos, o aumento da quantidade de agente injetado aumentará a emissão de HC. Aparentemente, além da termólise do formiato de amônia (HCOONH_4), há uma rota de decomposição deste que leva à formação de hidrocarbonetos. Isto é apenas uma especulação, já que não se encontrou na literatura a comprovação dessa rota. Contudo, essa decomposição parece existir, já que o aumento de temperatura causa também um aumento na quantidade de HC produzido, como pode-se perceber nos modos 8 e 4. Já para os modos 3 e 9, de temperaturas mais baixas, o aumento da emissão de HC é bem mais discreto. Por exemplo, no modo 9 a mistura 32% uréia / 32% formamida tem uma emissão de HC próxima à da uréia 32% e a mistura formamida 32% próxima à mistura 16% uréia / 16% formamida.

A decomposição do formiato de amônia em uma rota de produção de HC reduziria a produção do hidróxido de amônia conforme a equação 2.26 e, conseqüentemente, a própria produção de amônia, o que explicaria a menor eficiência observada para a formamida na remoção do NO, conforme observado no item 4.1.

Atualmente na literatura, existem poucos registros dos reais motivos que podem vir a causar um aumento significativo nas emissões de HC em sistemas de redução catalítica, porém,

sabe-se que a presença de HC nestes sistemas pode ser o responsável pela baixa eficiência na redução de NO_x .

4.4 – Análises das Emissões de CO_2 e O_2

Nesta seção, primeiramente são apresentados os resultados das emissões de CO_2 na saída do catalisador, em função da vazão de agente redutor injetado. As Figuras 4.18 a 4.21 apresentam esses resultados para os quatro modos ensaiados.

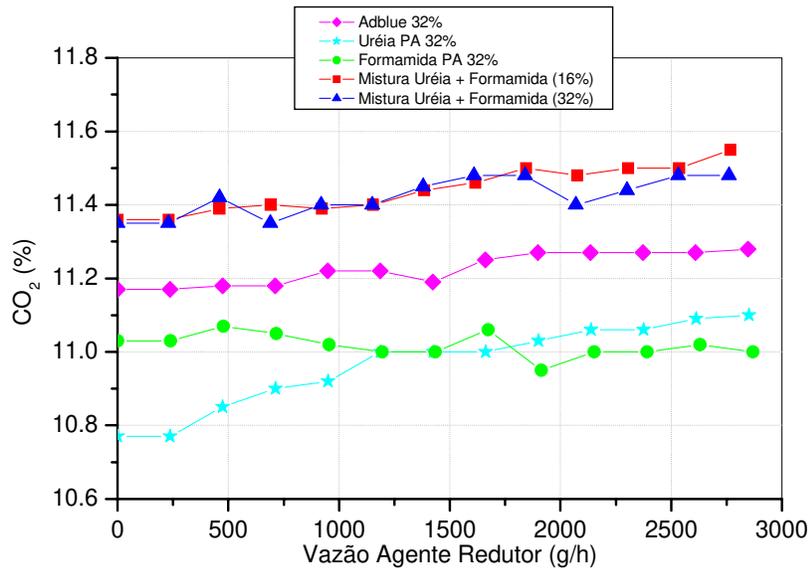


Figura 4.18 – Valores de CO_2 em % para o Modo 8

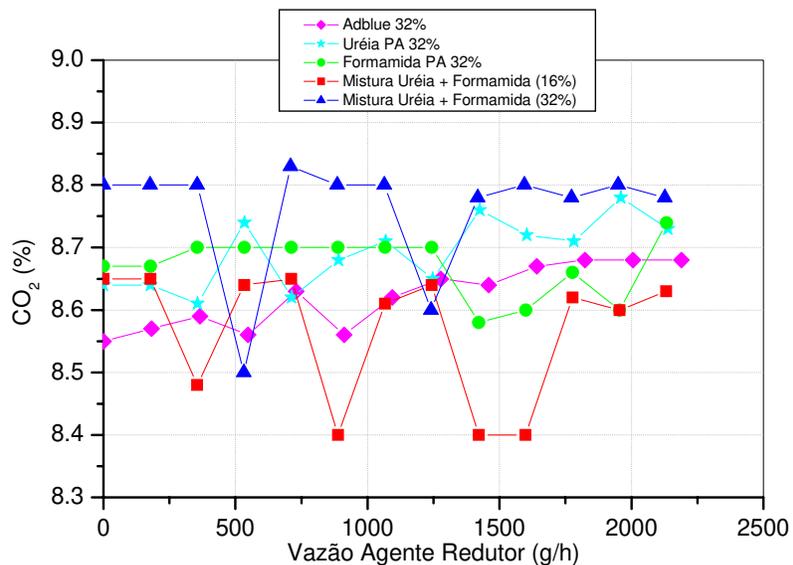


Figura 4.19 – Valores de CO_2 em % para o Modo 4

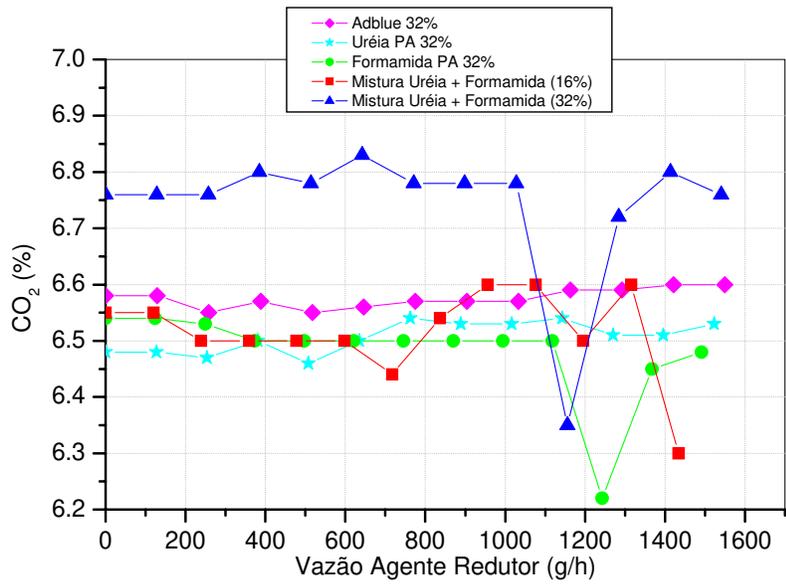


Figura 4.20 – Valores de CO₂ em % para o Modo 3

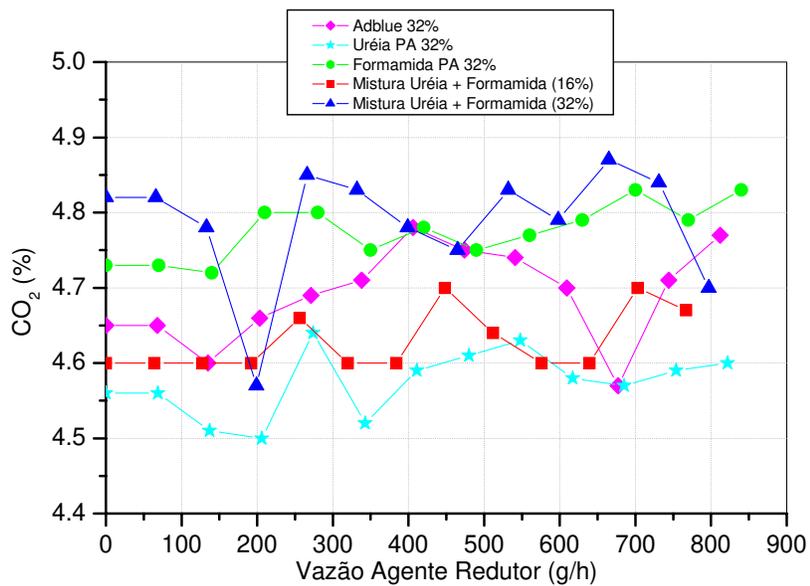


Figura 4.21 – Valores de CO₂ em % para o Modo 9

A seguir, são apresentados os resultados das emissões de O_2 na saída do catalisador em função da vazão de agente redutor injetado. As Figuras 4.22 a 4.25 apresentam esses resultados para os quatro modos ensaiados.

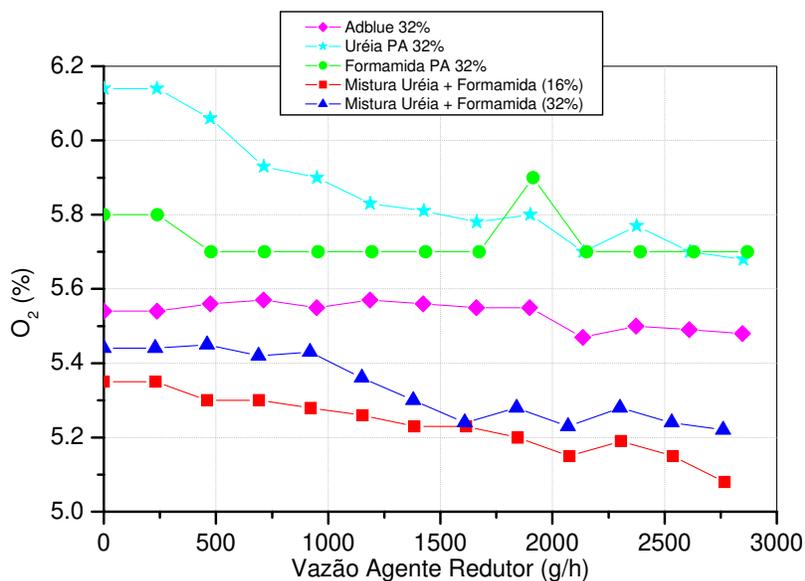


Figura 4.22 – Valores de O_2 em % para o Modo 8

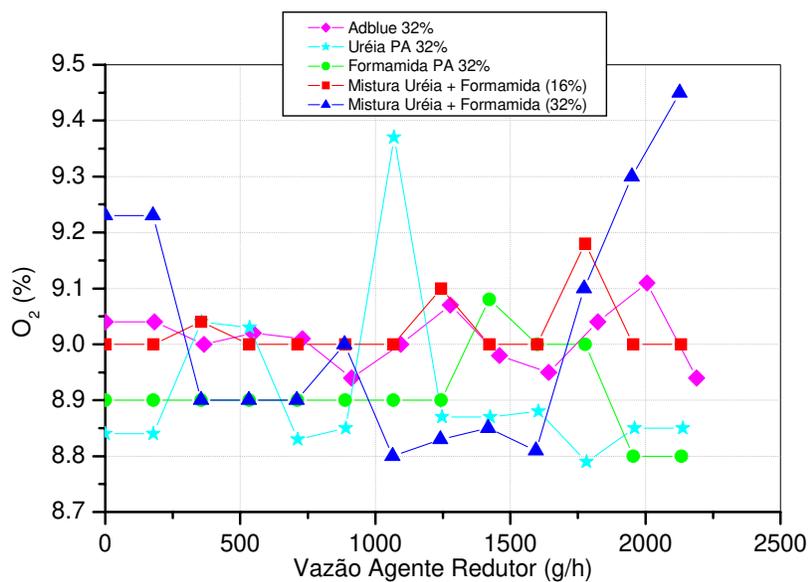


Figura 4.23 – Valores de O_2 em % para o Modo 4

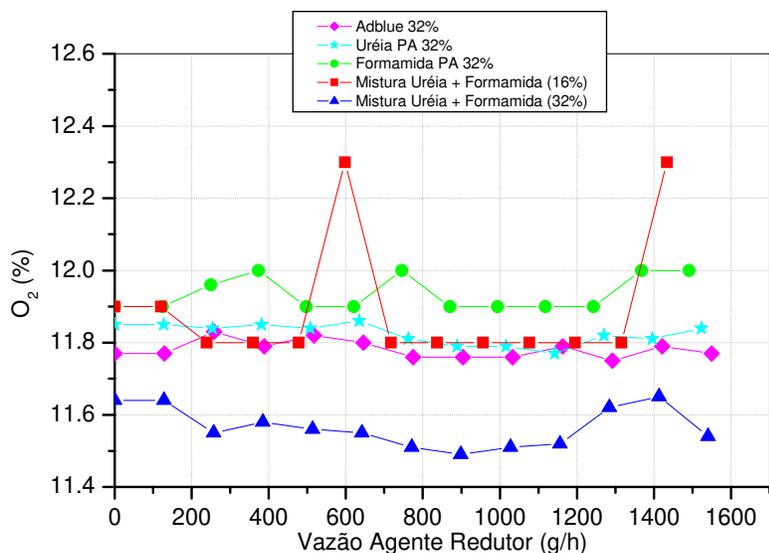


Figura 4.24 – Valores de O₂ em % para o Modo 3

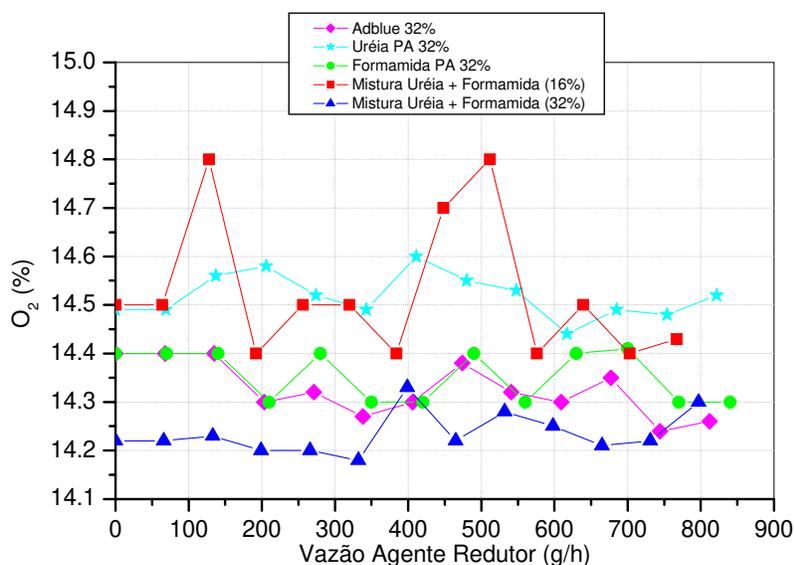


Figura 4.25 – Valores de O₂ em % para o Modo 9

Aparentemente, para as emissões de CO₂ e O₂, não se pode atribuir as variações observadas nas emissões destes gases a qualquer agente redutor injetado, pois mesmo sem a injeção dos agentes, já é possível se observar grandes variações nas emissões; portanto, pode-se dizer que essas variações estão muito mais relacionadas com as dificuldades de repetibilidade dos ensaios, como por exemplo, a dificuldade em se manter a vazão mássica de ar constante durante os

ensaios com diferentes agentes redutores, uma vez que estes dependem única e exclusivamente das condições ambientais como temperatura, umidade relativa, entre outros, do que ação do agente redutor propriamente dito.

É importante ressaltar, que a formação de CO_2 na decomposição da uréia não deve alterar significativamente o total de CO_2 , uma vez que a quantidade produzida na combustão é muito mais significativa. Da mesma forma, uma possível oxidação do CO produzido na termólise da formamida não afetaria significativamente o total de CO_2 emitido.

Capítulo 5 – Conclusões e Desenvolvimentos Futuros

5.1 – Conclusões

Em relação à eficiência do sistema catalítico SCR quanto a redução de NO_x , pode-se dizer que as misturas que contém uréia como base, como as misturas uréia (32%), uréia / formamida (32%) e Adblue (32%) foram as mais eficientes independente do modo ensaiado.

Por outro lado, as misturas mais eficientes à base de uréia também foram as misturas que apresentaram os maiores valores de emissão de amônia, fato que obriga os fabricantes de motores diesel a, juntamente com o sistema SCR, aplicar um catalisador do tipo *slip* para reduzir os níveis de amônia para valores de aproximadamente 25 ppm. As misturas a base de formamida não apresentaram eficiência tão significativa como as misturas a base de uréia, porém, os níveis de amônia produzidos por estas misturas é praticamente zero.

Em relação às emissões de CO e HC, as misturas a base de formamida apresentaram aumento significativo na emissão destes dois gases. A produção de CO ocorre principalmente pela termólise do formiato de amônia na reação que produz o hidróxido de amônia, que se decompõem para formar a amônia. O aumento da temperatura reduz a emissão de CO, provavelmente pela oxidação do mesmo com compostos hidrogenados, produtos da combustão. Já o HC, parece se formar a partir de uma rota de decomposição térmica do formiato de amônia em favor da formação de hidrocarbonetos. Ao contrário do CO, o aumento da temperatura agrava esse fato, produzindo mais HC, menos amônia e reduzindo a eficiência da formamida na remoção do NO_x .

Atualmente, as misturas a base de uréia são as mais utilizadas nos sistemas catalíticos seletivos, juntamente com um catalisador do tipo *slip* para controle de amônia, mas a utilização de misturas a base de formamida, apesar de serem menos eficientes, aproximadamente 20% inferiores às misturas a base de uréia, se mostrou uma alternativa interessante para a redução de NO_x , pois diminuiria a necessidade de catalisadores *slip* para remoção de amônia.

5.2 – Desenvolvimentos Futuros

Uma vez que as misturas a base de formamida apresentaram elevados níveis de emissões de HC e CO, e que este fato pode ter reduzido a eficiência de redução de NO_x , uma avaliação utilizando um catalisador de oxidação antes do sistema de catalisador seletivo para neutralizar estes gases, poderia implicar um aumento significativo na eficiência de redução de NO_x com valores de amônia praticamente nulos, pois neste caso, o catalisador de oxidação iria oxidar o HC, permitindo assim, que uma maior quantidade de amônia fosse injetada, aumentando desta forma a eficiência do catalisador seletivo.

A porcentagem de uréia e formamida presente nos agentes redutores poderia ser melhor estudada, pois no presente trabalho apenas duas porcentagens foram avaliadas, 16 e 32%.

Além dos ensaios realizados em banco de teste, um estudo detalhado de cinética química envolvendo os diversos agentes redutores poderia ser desenvolvido com a utilização de softwares como CHEMKIN¹, oferecendo assim, um maior detalhamento e conhecimento das reações químicas envolvidas no processo.

¹ CHEMKIN é marca registrada da Reaction Design e do Sandia National Laboratories.

Referência bibliográfica

Bittenson, S., et al., 1998. "Direct Chemical Reduction of NO_x in Diesel Exhaust", SAE Technical Paper 982515.

Cant, N. W., et al., 1999. "The Reactions of Possible Intermediates in the selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Hydrocarbons", *Catalysis Today* 54 (1999) 473-482.

Cho S.M., 1994. "Properly Apply Selective Catalytic Reduction for NO_x Removal", *Chem. Eng. Prog.*, Jan. 1994, pg. 39-45.

Cobb, D., et al., 1991. "Application of Selective Catalytic Reduction (SCR) Technology for NO_x Reduction From Refinery Combustion Sources", *Environmental Progress*, 10, pg. 49.

Cooper, B.J., A.C. McDonnald, A.P. Walker, M. Sanchez, 2003. "The Development and On-Road Performance and Durability of the Four-Way Emission Control SCRT System", US DOE, 9th Diesel Engine Emissions Reduction Conference (DEER), Newport, RI, August 2003.

Duesterdiek, T., et al., 1996. "A Study of the Catalytic Reduction of NO_x in Diesel Exhaust", SAE Technical Paper 962042.

Eberhard, J., J. Kreutmair, 1994. "Verfahren und Vorrichtung zur selectiven katalytischen Reduktion von NO_x in sauerstoffhaltigen Gasen", European Patent, EP 0 615 777 A1.

Fable, S., F. Kamakat S. Venkatesh, 2002. "Selective Catalytic Reduction Urea Infrastructure Study", National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, Report NREL/SR-540-32689, July 2002.

Gieshoff, J., et al., 2000. "Improved SCR Systems for Heavy Duty Applications", SAE Technical Paper 2000-01-0189.

Gieshoff, J., et al., 2001. "Advanced Urea SCR Catalysts for Automotive Application", SAE Technical Paper 2001-01-0514.

Hammer, T., et al., 1999. "Plasma Enhanced Selective Catalytic Reduction of NO_x in Diesel Exhaust: Test Bench Measurements", SAE Technical Paper 1999-01-3633.

Hammer, B., et al., 2008. "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides in Automobile Exhaust Gas Using Ammonia Obtained by Decomposing Guanidine Salt Solution Over Non-Oxidizing Catalytic Coating", Patent Number: DE102007061441-A1, Alzchem Trostberg GMBH.

Harkonen, M., et al., 1996. "Advanced Metallic Three-Way Catalysts with Optimized Washcoat Performance", SAE Technical Paper 960560.

Heck, R.M., R.J. Farrauto, 1995. "Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology", Van Nostrand Reinhold, New York.

Held, W., et al., 1990. "Catalytic NO_x Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas", SAE Technical Paper 900496.

Held, W., et al., 1994. "Improved Cell Design for Increased Catalytic Conversion", SAE Technical Paper 940932.

Hirata, K., N. Masaki, H. Ueno, and H. Akagawa, 2005. "Development of Urea-SCR System for a Heavy-Duty Commercial Vehicles", SAE Technical Paper 2005-01-1860.

Hoffman, J., 1996. "Process for the Selective Catalytic reduction of Nitrogen Oxides", International Patent Application, WO 96/06674 (Nalco).

Hug, H.T., et al., 1993. "Off-Highway Exhaust Gas After-Treatment: Combining Urea-SCR, Oxidation Catalysis and Traps", SAE Technical Paper 930363.

Jacob, E., et al., 2007. "Ammonia Precursor Composition for Use in Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides to Purify Automobile Exhaust Gas Using a Mixture of Formamide and Water", Patent Number: DE102005059250-A1, Jaco – Individual.

Jatkar, A.D., 1997. "A New Catalyst Support Structure for Automotive Catalytic Converters", SAE Technical Paper 971032.

Kawanami, M., et al., 1996. "Advanced Catalyst Studies of Diesel NO_x Reduction for Heavy-Duty Diesel Trucks", SAE Technical Paper 961129.

Kelly, J.F., M. Stanciulescu and J.-P. Charland, 2006. "Evaluation of amines for the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x from diesel engine exhaust", Fuel, 85, pg. 1772-1780.

Kleemann M., M. Elsener, M. Koebel, and A. Wokaun, 2000. "Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts", Ind. & Eng. Chem. Res., 39(11), pg. 4120-4126.

Koebel, M., E.O. Strutz, 2002. "Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects", Ind. & Eng. Chem. Res., 42(10), pg. 2093-2100.

Künkel, C., et al., 1999. "A Catalytic NO_x After-Treatment System for Heavy-Duty Trucks Using Diesel Fuel as Reducing Agent", SAE Technical Paper 1999-01-3563.

Lepperhoff, G., J. Schommers, 1988. "Verhalten von SCR-Katalysatoren im dieselmotorischen Abgas", MTZ Motortechnische Zeitschrift, 49, pg. 1

Lourenço, Álvaro Augusto de Mattos, et al., 2008. "O Emprego de Ferramentas Estatísticas de Modelamento no Desenvolvimento de Combustão em Motores Diesel", SAE Technical Paper 2008-36-0103.

Lüders, H., et al., 1999. "Diesel Exhaust Treatment – New Approaches to Ultra Low Emission Diesel Vehicles", SAE Technical Paper 1999-01-0108.

Magdi, K. Khair, 2001. "Diesel Engine Fundamentals", www.dieselnet.com.

Madia, G., M. Koebel, M. Elsener, and A. Wokaun, 2002. "Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Various NO₂ Fractions", *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 41(16), pg. 4008-4015.

Partington, J.R., 1964. "A History of Chemistry", MacMillan, London, Vol. 4.

Perry, R.H., 1984. "Perry's Chemical Engineers' Handbook", McGraw-Hill, New York, 6th edition.

Sabatier, P., 1920. "La catalyse en chimie organique", Béranger, Paris, Ed. 2, rev.

Sluder, C.S, J.M.E. Storey, S.A. Lewis, and L.A. Lewis, 2005. "Low Temperature Urea Decomposition and SCR Performance", SAE Technical Paper 2005-01-1858.

Solla, A., M. Westerholm, C. Tormonen, T. Nissinen, and J. Kukkonen, 2005. "Effect of Ammonium Formate and Mixtures of Urea and Ammonium Formate on Low Temperature Activity of SCR Systems", SAE Technical Paper 2005-0

TiAx, 2003. "SCR-Urea Infrastructure Implementation Study", Final Report, TIAX LLC, Cupertino, California, July 30, 2003.

W. Addy Majewski, "Selective Catalytic Reduction", www.dieselnet.com.

Walker, A. P., et al., 2003. "The Development and Performance of the Compact SCR-Trap System: A 4-Way Diesel Emission Control System", SAE Technical Paper 2003-01-0778.

Willi, R., B. Roduit, R. Koepfel, A. Wokaun, A. Baiker, 1996. "Selective Reduction of NO by NH₃ over Vanadia-Based Commercial Catalyst: Parametric Sensitivity and Kinetic Modeling", Chem. Eng. Sci., 51 (11), pg. 2897-2902.