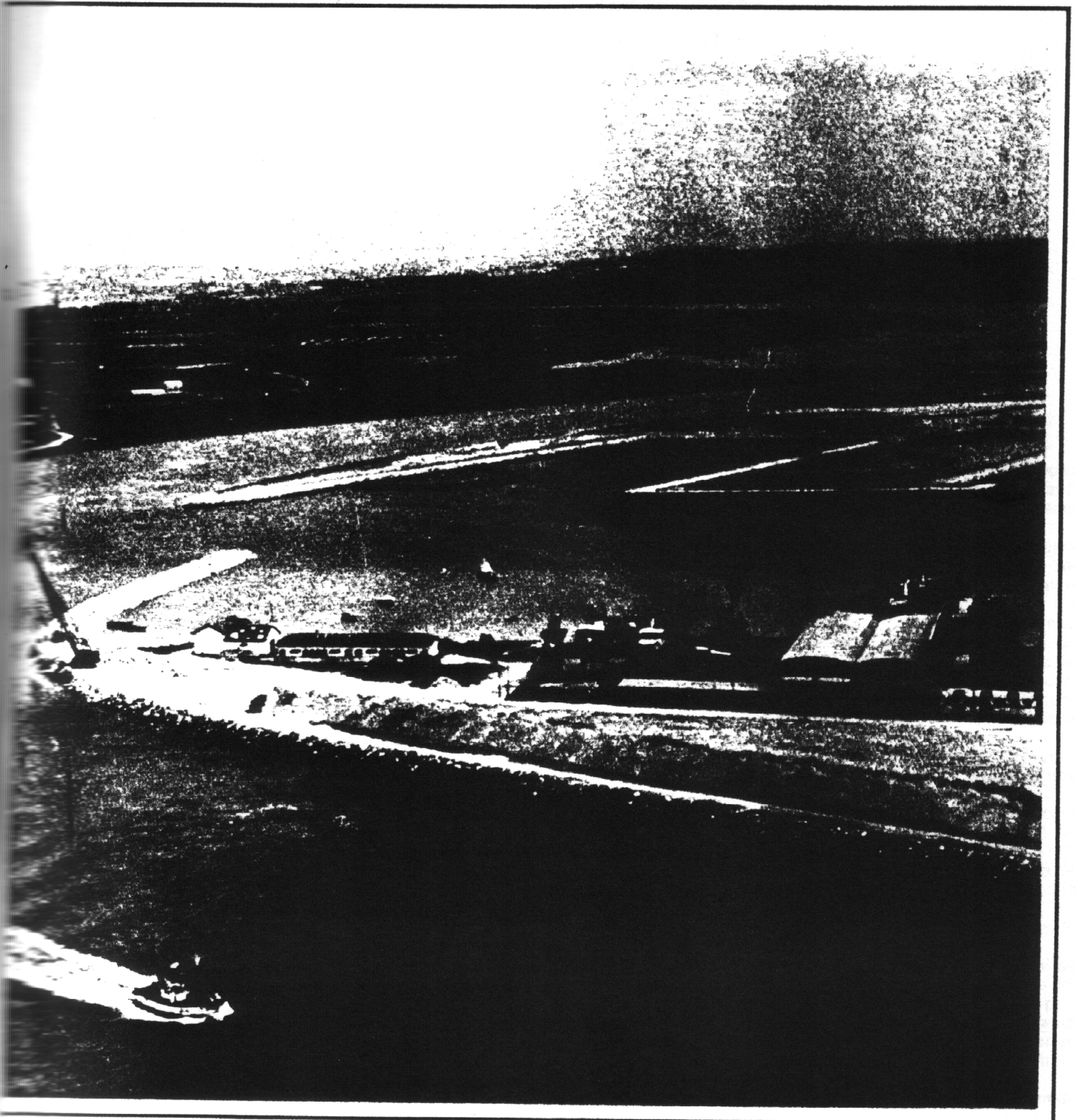


# ENGENHARIA

## Ciências e Técnicas

REVISTA BIMESTRAL

ANO II • Nº 7 • SETEMBRO-OUTUBRO • 1983 • PREÇO 200\$00



# A CATÁLISE NO COMBATE À POLUIÇÃO PELOS GASES DE ESCAPE DOS AUTOMÓVEIS

**M. João Pires(\*)/F. Ramôa Ribeiro(\*)/Abel Vieira(\*\*)  
M. Margarida Oliveira(\*)/Filipe Freire(\*)**

## 1. INTRODUÇÃO

Como é do conhecimento geral as principais fontes da poluição do ar são os parques industriais e a circulação de automóveis (predominante nas zonas urbanas). O chamado «nevoeiro fotoquímico», que resulta da interacção dos hidrocarbonetos com a luz do Sol com formação de produtos de oxidação como Ozono e Oxidos de Azoto, causa sérios problemas respiratórios e irritação nos olhos, prejudicando também o normal desenvolvimento das plantas (1).

O controlo dos principais poluentes provenientes dos escapes de automóveis pode ser considerado como a mais moderna e a segunda maior aplicação da catálise heterogénea.

A utilização de catalisadores envolve, porém, problemas diversos:

1. Prejuízo na economia do fuel por necessidade de alimentação do motor por misturas mais ricas.
2. Exigência de gasolinas tratadas ( sem chumbo) resultando uma menor taxa de compressão e menor eficiência da máquina.
3. Produção de  $SO_3$  simultânea com a diminuição do teor de hidrocarbonetos e monóxido de carbono nos gases de escape.

Neste momento as opiniões estão divididas, havendo quem considere a instalação

de convertidores catalíticos uma solução cara e complicada, enquanto outros afirmam ser a solução mais barata e mais simples.

O primeiro esforço conjunto dos fabricantes de catalisadores e convertidores remonta a 1950, tendo sido dirigido ao mercado automóvel da Califórnia, U. S. A. No entanto, os convertidores catalíticos não foram aplicados, pois os construtores de automóveis acharam mais económica a introdução de certas modificações nos carburadores e sistemas de ignição, com consequente redução nas emissões dos gases de escape.

Esta solução não catalítica veio a revelar-se insuficiente face à qualidade do ar nos anos 60.

Isto levou ao estabelecimento de um conjunto de normas «U. S. Federal Clean Air Act of 1970» exigindo 90% de redução nos teores de hidrocarbonetos e monóxido de carbono até 1975 e de óxidos de azoto até 1976 nas emissões dos novos carros, ensaiados segundo testes padrão durante 25 000 quilómetros.

Trata-se de uma situação em que a lei se apresenta com carácter persuasivo no desenvolvimento de uma tecnologia. Os prazos têm, no entanto, sido sucessivamente alargados até 1981, havendo mesmo fortes probabilidades de se abandonar o controlo dos óxidos de azoto.

Do ponto de vista teores máximos permis-

eis (2), a situação pode ser resumida no quadro I:

**QUADRO I**

	HC (g/Km)	CO (g/Km)	NO <sub>x</sub> (g/Km)
antes de 68	34,0	250,0	12,0
antes até 1978 na 49 Estados SA)	3,0	30,0	6,2
antes actuais na Califórnia	1,8	18,0	4,0
antes óptimos S. Federal Clean Air Statu- ry Requiri- ments)	0,82	6,8	0,8

O processo catalítico tornou-se assim a solução mais viável, lançando um desafio importante aos cientistas investigadores em análise.

### CARÁCTER TRANSIENTE E COMPOSIÇÃO DOS GASES DE ESCAPE

Antes de procedermos à análise das fórmulas catalíticas mais adequadas, seus condicionamentos e métodos de preparação e das principais reacções envolvidas, convém examinar as características do processo, bem como as exigências que daí vêm para o catalisador.

O conversor catalítico para automóveis é um reactor que tem a característica peculiar de ser entregue directamente ao público e cujo funcionamento apresenta características bem diferentes da maioria dos processos catalíticos industriais, onde as condições transientes apenas ocorrem no arranque da unidade.

Num automóvel, o funcionamento transiente predomina num ciclo que se inicia pela manhã com o motor frio, seguindo-se uma condução urbana tipo «para-arranca».

Mesmo em regime, circulando a uma velocidade constante, os diferentes modos de condução sujeitam o catalisador a uma gama alargada de temperaturas e velocidades espaciais, bem como a choques mecânicos.

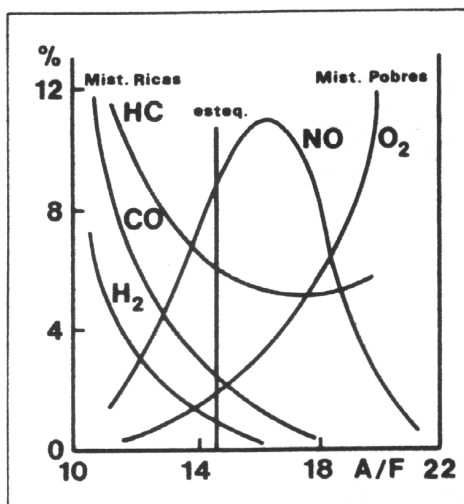
O catalisador terá de ser, pois, um material com elevada eficiência em condições transientes, tendo boas propriedades térmicas mecânicas, quimicamente activo para temperaturas desde a ambiente até 850°C resistente a todo um conjunto de venenos (chumbo, enxofre, fósforo, etc.).

Relativamente à composição dos gases de escape, ela depende da razão

$\frac{R}{el}$  (A/F) da alimentação do motor. Normalmente, ao receber uma mistura  $\frac{R}{el} = 14,7$ , que corresponde à relação estequiométrica, dar-se-á a combustão total

a dióxido de carbono e água. Na prática, o motor está também adaptado a funcionar com misturas pobres (A/F = 16) para economizar fuel, durante o funcionamento a velocidade média e com misturas enriquecidas (A/F = 12) para auxiliar no arranque do motor a frio, bem como na obtenção de velocidades mais altas.

O processo de combustão nunca é completo, estando sempre presentes nos gases de escape CO, HC, H<sub>2</sub>, bem como NO<sub>x</sub> proveniente da oxidação a altas temperaturas de algum NO do ar (fig. 1) (3).



### 3. CONTROLO DOS POLUENTES: CATALISADORES E REACTORES

A completa eliminação dos gases poluentes corresponde a uma situação ideal impossível de concretizar. De acordo com o anteriormente referido e para se atingirem os limites impostos pela lei, as espécies catalíticas serão obviamente catalisadores de oxidação de HC e CO e catalisadores de redução do NO<sub>x</sub>.

A selecção destes catalisadores só é pos-

sível devido a todo um trabalho de largos anos de colaboração entre investigação fundamental (com vista à compreensão dos mecanismos reaccionais) e a investigação promovida pelas indústrias de catalisadores e de automóveis.

Os principais catalisadores de oxidação podem-se englobar em duas grandes categorias: metais nobres e óxidos de metais de transição.

Dos primeiros salientam-se a platina e o paládio; os óxidos de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e de cobre (CuO) e alguns óxidos mistos com estrutura da perovskite revelam-se também activos, com uma vantagem, em relação aos metais nobres, de serem menos caros e não necessitarem de suporte, embora apresentem importantes desvantagens (desactivação).

Os catalisadores para a redução do NO<sub>x</sub> são, como é de esperar, semelhantes aos que promovem as reacções de oxidação. É, no entanto, de salientar a importância do ruténio como catalisador selectivo a azoto, embora com o inconveniente de formar óxidos voláteis, e as ligas de Cobre e Níquel, por exemplo, o Monel com Cu/Ni = 30/70.

O carácter de dupla acção exigida às massas catalíticas conduziu a duas concepções diferentes para o conversor, cada qual com limitações próprias:

— Conversor Catalítico de duplo leito, onde as funções de redução e oxidação estão em série.

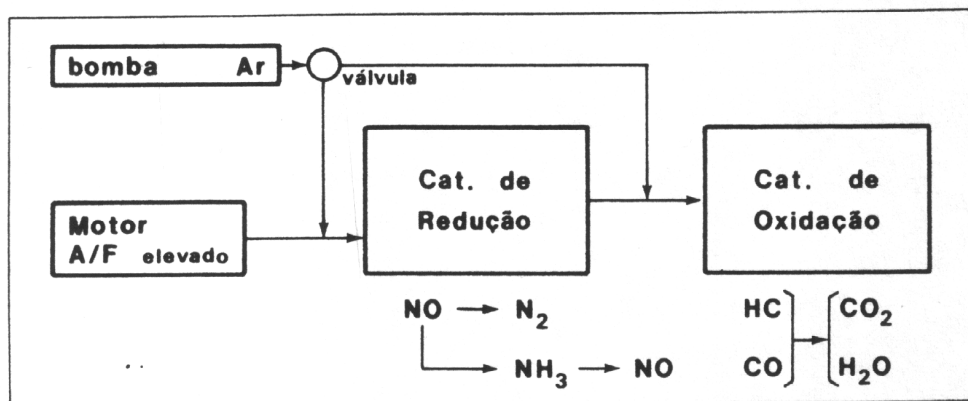
— Conversor Catalítico de triplo efeito, no qual um só catalisador eficiente converte os três poluentes HC, CO e NO<sub>x</sub>.

#### Conversor Catalítico de Leito Duplo

Neste conversor o motor é alimentado por uma mistura rica criando no primeiro reactor condições de redução do NO<sub>x</sub>; a introdução de ar à entrada do segundo reactor origina aí uma atmosfera oxidante. (Fig. 2)

O controlo dos poluentes não é, porém, tão simples como seria de esperar desta concepção dualista:

1. Em condições estacionárias cada conversor assumirá a sua função específica: no arranque a frio, o primeiro conversor não é capaz de iniciar a redução catalítica, diminuindo mesmo a velocidade de aqueci-



to e atrasando o arranque do segundo motor.

no facilmente se compreende, no ar que a frio, em que a mistura é rica, desenvolvem-se grandes quantidades de CO nos escapes, o que torna a função tanto mais necessária relativamente à função redutora (as emissões NO<sub>x</sub> são diuturnas até o motor estar quente).

Para obviar ao atraso no arranque do 2º motor injecta-se ar no início do ciclo, no convertidor que tem funções oxidantes e o sistema estar quente, com prejuízo do controlo de NO<sub>x</sub>.

O catalisador do 1º reactor terá de ser extremamente versátil; a alternância nas condições de trabalho provoca tensões estruturais, com diminuição da sua activi-

das condições redutoras criadas por turmas ricas no 1º convertidor dão lugar à produção de H<sub>2</sub> extremamente activo, pela reacção

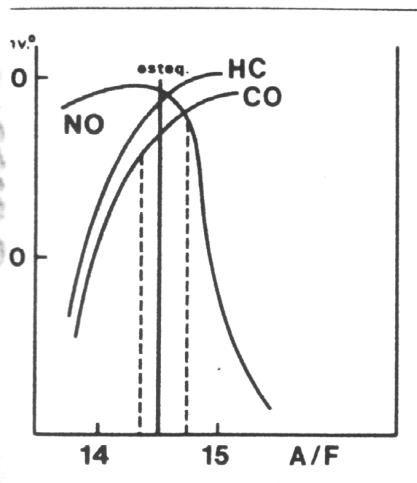
$(g) + CO(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$  («water shift reaction») e consequente aparecimento de amoníaco por redução do monóxido de azoto. O amoníaco, não sendo particularmente poluente é, depois, reconverte-se em NO na atmosfera oxidante do 2º convertidor.

A grande quantidade de ar injectada no convertidor de oxidação pode ser responsável pela obtenção de SO<sub>3</sub>, com possível formação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Estes três problemas, associados à existência de grandes quantidades de catalisador (grande perda de carga) e de misturas ricas (factor económico), constituem os principais problemas críticos ao convertidor de triplo efeito.

#### Convertidor Catalítico de Triplo Efeito

Exige a escolha criteriosa de um catalisador activo que conduza a conversões aceitáveis de CO, HC e NO<sub>x</sub> desde que o motor seja mantido com uma mistura estequiométrica (fig. 3)



Porém, um desvio superior a  $\pm 0,1$  na razão A/F causa uma queda apreciável na conversão de um ou mais poluentes.

Durante uma condução normal a conversão ultrapassa largamente aqueles limites ( $\frac{A}{F} = 16$  em andamento médio;

A/F = 12 em rápidas acelerações).

A qualidade do catalisador será avaliada pela largura da banda ( $\Delta$ ) definida como o intervalo de A/F, permitindo uma conversão de 80 % para as três reacções.

Para melhorar as performances destes catalisadores, particularmente o alargamento da banda A/F, surgiu a ideia de se associar um metal capaz de armazenar um excesso de oxigénio em atmosferas deficientes em fuel e cedê-lo em condições ricas.

Os catalisadores de platina/paládio contendo ródio e os de tipo perovskite AB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em que A = lantânio, 1 — 20 % dos sítios B são ocupados por ruténio ou platina e os restantes por cobalto, revelaram-se activos para a oxidação e redução, apresentando estes últimos a vantagem de não sofrerem envenenamento pelo chumbo.

Este convertidor de triplo efeito evita a formação do trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) (por ausência de excesso de oxigénio e diminui consideravelmente o aparecimento de amoníaco e a respectiva oxidação a monóxido de azoto; tais vantagens associam-se a menores quantitativos de catalisador para a mesma eficiência relativamente às exigidas no convertidor de leito duplo.

Há no entanto a necessidade de uma regulação adicional da alimentação do motor para garantir uma razão A/F dentro dos limites da banda, o que se consegue controlando a concentração de oxigénio nos gases de escape, por meio de substâncias como óxido de zircónio, sensíveis ao oxigénio.

Um outro problema que se põe com certa acuidade nestes convertidores é o do rápido envelhecimento do catalisador, ao qual são exigidas elevadas performances.

## 4. ASPECTOS GEOMÉTRICOS: CATALISADORES E REACTORES

São usuais três grandes tipos de formas físicas para os catalisadores: peletes (General Motors, Alfa Romeo e Fiat), monolitos (Ford, Chrysler) e redes metálicas (Questor, Gould). (Fig. 4)

Vários problemas se põem no que respeita à concepção do leito catalítico e do reactor: dimensões e forma do catalisador, massa catalítica, comprimento do leito e localização do reactor.

Em relação às dimensões dos catalisadores — diâmetro dos peletes, número de canais por unidade de comprimento dos monolitos, diâmetros das redes metálicas — há que optar por uma solução de compromisso. Na verdade, se por um lado a estrutura deve ser bastante aberta para diminuir



as perdas de carga, pois as velocidades espaciais podem atingir 200 000 h<sup>-1</sup>, segundo outro ponto de vista deve-se reduzir as dimensões dos catalisadores de modo a diminuir as limitações difusionais internas às transferências de massa e de calor.

A solução adoptada é no geral a seguinte: peletes de 1,5 a 4 mm de diâmetro, monolitos de 2 a 8 canais cm<sup>-1</sup> e redes metálicas com diâmetro 0,015 a 0,12 mm.

As limitações difusionais ao transporte de massa e calor continuam, no entanto, a ser uma realidade no caso dos peletes, mesmo para as dimensões indicadas.

Tem sido feito um grande esforço para solucionar este problema, sendo as investigações orientadas para a diminuição do caminho difusional. Daí a tendência para se fabricar peletes com a fase metálica depositada numa camada periférica cada vez mais fina.

É interessante verificar-se que esse esforço se traduziu numa melhoria sensível do factor de efectividade ( $n = \frac{\text{velocidade observada}}{\text{velocidade química}}$ ) e da constante de velocidade da reacção

como se pode constatar pelo quadro II(4).

QUADRO II

Catalisador pelete	Ø Módulo de Thiele	n	K (s <sup>-1</sup> )
Distribuição uniforme do metal	22,7	0,132	30,3
Metal localizado numa camada periférica de 0,015 cm	2,27	0,431	99,2
Metal localizado numa camada periférica de 0,0025 cm	0,38	0,957	220

Quanto à quantidade de catalisador a usar, ela deve ser, por um lado, suficientemente grande, de modo a aumentar o tempo de residência  $\frac{W}{F}$  (W = massa de catalisador, F = caudal molar de entrada) dos gases de escape nos períodos de débito elevado, e de modo a fornecer uma massa térmica suficiente, evitando que sejam atingidas temperaturas demasiado elevadas. Por outro lado, ela deverá ser suficientemente pequena de modo a aquecer rapidamente no período de arranque do motor. O material ideal para suporte do catalisador deve ter uma capacidade calorífica baixa para temperaturas até 300°C, e elevada para temperaturas da ordem dos 800°C. No caso dos peletes utiliza-se a alumina y estabilizada, nos monolitos o suporte é um material cerâmico — cordierite — escolhido também pelo seu baixo coeficiente de expansão térmica. No que respeita ao comprimento do leito catalítico, este deve ser bastante pequeno, de modo a minimizar as apreciáveis perdas de carga (devido a estas baixarem o rendimento do motor). Os valores mais usuais são: 2,5 — 5 cm para o leito de peletes e 15 cm para o leito de monolitos e redes metálicas. A localização do convertidor tem um papel extremamente importante no rendimento catalítico. É de evitar a sua colocação à saída do motor para não sujeitar o catalisador a um sobreaquecimento que o pode destruir. Assim, na maior parte dos casos os convertidores estão localizados sob o assento dianteiro ou um pouco mais à frente.

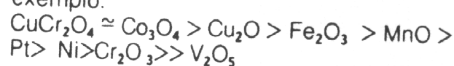
## 5. MECANISMOS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

### 5.1. Oxidação de CO e Hidrocarbonetos

#### 5.1.1. Oxidação de CO

Os mecanismos da oxidação de CO têm sido objecto de inúmeros estudos, principalmente relacionados com as propriedades

catalíticas dos semicondutores. Esses trabalhos de investigação permitiram estabelecer séries de actividades relativas para diferentes sistemas catalíticos como, por exemplo:



e concluir que a oxidação de CO sobre óxidos de metais de transição envolve um mecanismo redox, em que o catalisador participa directamente na reacção pela transferência e regeneração do oxigénio estrutural. Sobre metais nobres, o mecanismo envolve uma reacção entre CO e O<sub>2</sub> adsorvidos, embora sem participação directa dos componentes do catalisador no esquema reaccional. Assim, será de esperar que a desactivação de catalisadores óxidos ocorra em sistemas deficientes em oxigénio, enquanto que qualquer abaixamento de actividade dos metais nobres estará directa e temporariamente ligado à disponibilidade de oxigénio.

#### 5.1.2. Oxidação de Hidrocarbonetos

A maior parte dos estudos mecanísticos da oxidação de hidrocarbonetos têm sido orientados com vista à oxidação parcial.

O trabalho feito em condições de oxidação completa tem tido uma aproximação diferente da dos estudos da oxidação do CO. O principal objectivo tem sido a determinação do passo limitante da reacção, baseada em estudos cinéticos.

De um modo geral, a generalização feita atrás para a oxidação de CO pode também aplicar-se à oxidação completa de hidrocarbonetos, com a complicação adicional resultante da adsorção dissociativa destes sobre os metais nobres.

De qualquer forma, estudos realizados sobre ambos os tipos de catalisadores mostrou que a facilidade de oxidação dos hidrocarbonetos variava segundo as seguintes regras:

- 1) HC ramificados > HC de cadeia linear
- 2) Alcinos > Olefinas > Alcanos
- 3) C<sub>n</sub> > ... C<sub>3</sub> > C<sub>2</sub> > C<sub>1</sub>
- 4) Alifáticos > Alicíclicos > Aromáticos

#### 5.2. Redução de NO

Os óxidos do azoto, NO e em menor percentagem NO<sub>2</sub>, podem remover-se dos gases de escape por «desfixação» de azoto, através de dois processos.

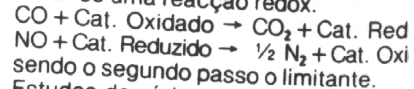
- decomposição directa em N e O
- redução a N<sub>2</sub>, na presença de CO, H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos.

O primeiro processo, embora seja termodinamicamente favorável, é cineticamente desfavorável, pelo que a sua aplicação é pouco útil dada a reduzida velocidade das reacções envolvidas.

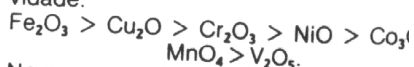
Pelo contrário, a redução de NO, além de ser também termodinamicamente favorável, apresenta velocidades apreciáveis para ser viável a sua aplicação prática.

A redução de NO na presença de CO sobre

óxidos de metais de transição pode ocorrer-se uma reacção redox.



Estudos de vários sistemas catalíticos dos mostraram a seguinte ordem de reatividade:



Na presença de H<sub>2</sub>, ainda sobre óxido, a redução é também do tipo redox, mas a formação de NH<sub>3</sub> a temperaturas baixas parece indicar a existência de interacção entre hidrogénio adsorvido e NO.

Os metais nobres, como a platina, o paládio, o ródio e o ruténio, também catalisam a redução de NO por CO e H<sub>2</sub>. No entanto, neste caso a reacção não é do tipo redox, mas, sim, entre espécies adsorvidas, cujo mecanismo é ainda alvo de controvérsia. Estes resultados parecem permitir concluir-se que a remoção do NO dos gases de escape dos automóveis. Porém, tal não acontece, dada a complexidade dos sistemas reais onde há sempre oxigénio e vapor de água, que dão origem às reacções secundárias indesejáveis, nomeadamente a formação de NH<sub>3</sub>, já referida.

## 6. ENVELHECIMENTO DOS CATALISADORES

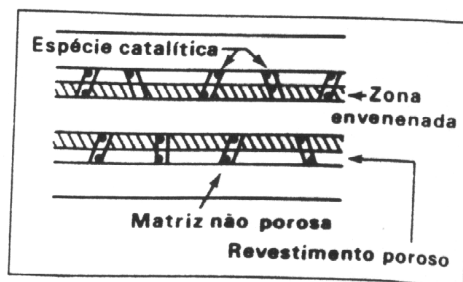
A maior objecção ao uso de catalisador no combate à poluição pelos gases de escape dos automóveis é o seu reduzido tempo de vida, quando se lhes exige um uso diário e durante 25 000 quilómetros de condução.

Os dois inimigos principais são os venenos e as altas temperaturas; enquanto os primeiros se podem minimizar excluindo a gasolina e dos óleos lubrificantes, o segundo não tem fácil solução.

É também de esperar um envelhecimento por desgaste mecânico, facilmente comprovável nos automóveis.

### Envelhecimento por envenenamento

Não é fácil uma sistematização deste problema devido à existência de inúmeros factores interligados. Os trabalhos de investigação (5) realizados para este fim têm ajudado à compreensão deste problema apontando soluções para minimizar a desactivação.(Fig. 5)



Como principais venenos são de referir:

- O chumbo na forma de tetraetilchumbo ou tetrametilchumbo, adicionado ao combustível para aumentar o seu índice de Octano.
- O fósforo, aditivo dos óleos lubrificantes.
- Halogéneos, presentes como aditivos para eliminar o óxido de chumbo, por formação de halogenetos voláteis.
- O enxofre, existente devido a deficiente dessulfurização dos combustíveis.

A acção destes venenos é diversa, dependendo da natureza dos catalisadores, da atmosfera envolvente, da temperatura e do tipo de convertidor.

Há duas possibilidades distintas para o envelhecimento por envenenamento: uma contaminação geométrica, com obstrução dos poros e consequentes problemas difusionais, e um envelhecimento químico, com formação de compostos voláteis, de fácil difusão através dos poros. Este último envenenamento pode apresentar mesmo um carácter irreversível.

No caso do chumbo, por exemplo, as partículas de óxido de chumbo depositadas sobre o catalisador (contaminação geométrica) dão facilmente origem a halogenetos voláteis (envenenamento químico).

Quer os metais nobres quer os óxidos de metais básicos estão sujeitos a envenenamento permanente pelo chumbo, sendo no entanto os segundos mais resistentes. Os halogenetos envenenam temporariamente os metais nobres, enquanto o fósforo envenena permanentemente os dois tipos de catalisadores pela formação de fosfatos estáveis.

Também o enxofre é indesejável, pois conduz ao aparecimento de sulfatos estáveis com os metais básicos ou com o chumbo.

O factor temperatura influencia diferentemente este tipo de desactivação; para temperaturas inferiores às de estabilidade dos compostos resultantes do envenenamento, a desactivação aumenta com o aumento de temperatura; porém, na gama de temperaturas correspondente a compostos estáveis a desactivação diminui com a temperatura, o que dá sustentação à possibilidade de reactivação do catalisador por exposição temporária a altas temperaturas desde que se salvguarde eventual sintetização.

## Envelhecimento por efeito das altas temperaturas

Existem várias possibilidades de envelhecimento dos catalisadores sujeitos a temperaturas elevadas:

- Sinterização do suporte (com a consequente diminuição de área específica), do metal (formação de grandes cristallites) e dos óxidos mistos.
- Modificações químicas e estruturais.
- Volatilização dos elementos activos (caso do rutênio que se volatiliza pela formação do óxido correspondente).

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Abandonando a ideia de um controlo da poluição automóvel por introdução de modificações na concepção dos motores, duas soluções se apresentam: um convertidor térmico e um convertidor catalítico.

A 1ª hipótese vem revelando-se cada vez mais inviável, pois as altas temperaturas exigidas obrigam a um elevado consumo de combustível incompatível com a evolução da disponibilidade e do custo do petróleo e seus derivados.

O convertidor catalítico poderá não ser perfeito mas é a melhor solução a curto prazo para um problema extremamente delicado que aponta para um compromisso entre factores económicos (técnicas avançadas, onerosas e materiais caros) e factores ecológicos ligados ao bem-estar da Humanidade.

Será pois de incentivar toda uma investigação dirigida para sistemas catalíticos constituídos por óxidos de metais básicos, que reúnam características de estabilidade e actividade competitivas com as dos metais nobres, cujas reservas naturais revelam já, neste momento, sérias limitações.

## REFERÊNCIAS

- (1) F. G. Dwyer, Catal. Rev. **6**, (2) 261 (1972).
- (2) J. W. Hightower, «Preparation of Catalysts. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts», B. Delmon, P. A. Jacobs, G. Poncelet, Editores Elsevier, Amsterdam, 1976.
- (3) R. Montarnal, V. Simpósio Ibero-Americano de Catalise, Lisboa, (1976).
- (4) J. Wei, Advances in Catalysis, **24**, Academic Press (1975).
- (5) J. McEvoy, «Catalysts for the Control of Automotive Pollutants», Ed. Robert Goud, ACS Monograph 143, American Chemical Society, Washington, 1975.