



Estudo da combustão catalítica de GLP em queimador poroso contendo perovskitas.

LPG catalytic combustion study of porous burner containing perovskite.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.949>

Kelly Oliveira - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0001-7725-5421>

Marcos Yuri Ferreira Santiago de Moraes - Universidade Estadual do Ceará/UECE <http://lattes.cnpq.br/9488923272829384>

Livia Maria de Andrade Araújo - Universidade Estadual do Ceará/UECE <http://lattes.cnpq.br/0665352957670166>

Daniel Silveira Serra - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0002-5172-5824>

Rita Karoliny Chaves de Lima - Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira <http://lattes.cnpq.br/5134026980035802>

Mona Lisa Moura de Oliveira - Universidade Estadual do Ceará/UECE <http://lattes.cnpq.br/8485796147369478>

RESUMO: A combustão em meios porosos tem sido uma alternativa promissora para produção de energia térmica tornando o processo mais eficiente e menos poluente. A combustão de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) em um queimador poroso melhorado cataliticamente com perovskitas ($\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ e LaCoO_3) impregnadas em esferas de alumina (Al_2O_3) foi avaliada. A fase catalítica foi sintetizada pelo método Citrato. A combustão do GLP foi estudada e os parâmetros do processo analisados (velocidade de chama, eficiência total, razão de equivalência, emissões), os parâmetros foram avaliados em meio inerte e catalítico. Ao revestir o meio poroso Al_2O_3 com catalisadores de perovskitas foi observado a redução das emissões de CO (58%) e NO (87%) na diminuição da razão de equivalência (ϕ) 0,7. O queimador teve uma eficiência total máxima de 94,31% no leito catalítico. Temperaturas são alcançadas com maiores eficiências e menores emissões de poluentes no processo de combustão com o uso de perovskitas.

Palavras-chave: Combustão, Óxidos mistos, Meios porosos, Emissões.

ABSTRACT: Combustion in porous media has been a promising alternative for the production of thermal energy making the process more efficient and low polluting. The Liquefied Petroleum Gas (LPG) combustion in a porous burner catalytically enhanced by perovskites ($\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ and LaCoO_3) impregnated in alumina spheres (Al_2O_3). The catalytic phase was synthesized by the Citrate method. The LPG combustion was studied and the process parameters were analyzed (flame speed, total efficiency, equivalence ratio, emissions), the parameters were evaluated in an inert and catalytic medium. By coating the Al_2O_3 porous medium with perovskite catalysts, a reduction in CO (58%) and NO (87%) emissions was observed in the reduction of the equivalence ratio (ϕ) 0,7. The burner had a maximum total efficiency of 94,31% in the catalytic bed. Temperatures are achieved with higher efficiencies and lower emissions of pollutants in the combustion process with the use of perovskites.

Keywords: Combustion, Mixed oxides, Porousmedia, Emissions.

INTRODUÇÃO

Combustão em meios porosos tem sido uma tecnologia bastante estudada, pois otimizam o processo de combustão, tais como altas saídas radiantes, maiores velocidades de chama, alta transferência de calor, entre a fase gás e o meio poroso, altas eficiências, capacidade e condutividade térmica do meio poroso que asseguram um processo de combustão extremamente estável em função das variações da carga térmica e baixa emissão de poluentes (GAO *et al.*, 2014; JANVEKAR *et al.*, 2018; MUJEEBU *et al.*, 2009; TIERNEY e HARRIS, 2009; TURNS, 2013; WOOD e HARRIS, 2008).

Uma ampla variedade de meios sólidos é utilizada como suporte de cerâmica e imerso em uma câmara de combustão, onde ocorre um processo de recirculação de calor que estende os limites de inflamabilidade padrão e permite a queima de misturas de combustível/ar muito pobres conservando recursos de energia e permitindo a queima de gases de baixo poder calorífico (TERRACIANO *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018).

Materiais cerâmicos como Al_2O_3 são estudados devido sua alta estabilidade térmica e baixo custo onde ocorre a recirculação de calor (CHAELEK *et al.*, 2019; DEVI *et al.*, 2019; GAO; FENG; QU, 2017; LIU *et al.*, 2019). Também, na superfície dessa matriz porosa pode ser impregnado catalisadores. Desta forma, buscando aumentar a estabilidade de chama e controle da localização da chama dentro da matriz porosa (GAO *et al.*, 2014; PEREIRA, 2002; ROBAYO *et al.*, 2014).

As perovskitas são óxidos do tipo ABO_3 que se destacam devido sua atividade catalítica promissora e possuem uma alta estabilidade térmica (CUI *et al.*, 2020; ROBAYO *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2009). É um condutor eletrônico misto, condutor de íons de oxigênio com condutividade iônica, mobilidade de elétrons e comportamento redox (ZHUZ; HANG; DAI,

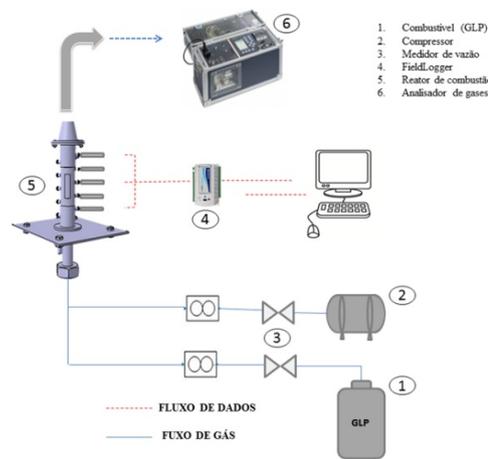
2015). São catalisadores aplicados à combustão catalítica que vêm sendo estudados, por apresentarem custo consideravelmente mais baixo e alta resistência mecânica. Uma gama de estudos tem sido realizada em relação à aplicação de perovskitas na combustão catalítica do metano (DING *et al.*, 2013; FENG; QU; GAO, 2016; TERRACIANO *et al.*, 2018; ZANG *et al.*, 2013).

Entretanto, poucos estudos relatam catalisadores do tipo perovskitas com diferentes composições na combustão de GLP em meios porosos. Diante disso, no estudo foi avaliada a combustão de GLP em um queimador poroso contendo fase catalítica de perovskita ($LaFe_{0,6}Co_{0,4}O_3$ e $LaCoO_3$) impregnadas em esferas de alumina (Al_2O_3), para determinar eficiências do processo de combustão, analisar perfis de temperatura em meio inerte e catalítico, bem como estudar as reduções de emissões dos poluentes durante a combustão.

MATERIAIS E MÉTODOS

A bancada experimental para os testes de combustão em meios porosos foi montada no LACEEMA - Laboratório de Conversão Energética e Emissões Atmosféricas, da Universidade Estadual do Ceará. Foi utilizado um queimador cilíndrico em aço inox, com dimensões de 15,0 cm de altura e 3,2 cm de diâmetro, contendo um visor de quartzo na parte central do queimador (Ver figura 1).

Figura 1: Esquema da configuração experimental.



Os ensaios de combustão foram feitos nas razões de equivalências (ϕ) 1,0; 0,9; 0,8 e 0,7. As perovskitas utilizadas foram do tipo $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ e LaCoO_3 , na qual foram sintetizados de acordo com a metodologia (LIMA *et al.*, 2009). O material obtido passa por um processo de impregnação úmida nas esferas de (3,5 e 6,5 mm) de alumina, o processo é realizado com os dois tipos de perovskitas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram feitas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) nas amostras. Os compostos com estrutura perovskita ortorrômbica apresentam uma banda bem definida em torno de 660 cm^{-1} , devido à deformação do octaedro (LIMA, 2008). Conforme a Figura 2a tem-se bandas de absorção em torno de 1400 cm^{-1} correspondeu ao íon nitrato. A banda de absorção a aproximadamente 600 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento de M-O (onde M=metal incorporado) na estrutura da perovskitas. As bandas em torno de 564 cm^{-1} e 653 cm^{-1} são características de picos tipo La_2O_3 (MISHRA; PRASAD, 2017).

O espectro de FTIR da LaCoO_3 (Figura 2b) possui três bandas características, 423 cm^{-1} sendo a primeira referente a La-O, as bandas de absorção a 590 e 597 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração de alongamento de Co-O e de deformação de O-Co-O de LaCoO_3 , respectivamente. (SARKER, 2015). Os espectros de FTIR de materiais impregnados com perovskitas (LaCoO_3), revelaram a presença das ligações características da alumina, sugerindo que a incorporação não afetou a estrutura e intensificou bandas de vibrações de estiramento Al-O a 1389 cm^{-1} .

Foram realizados testes de combustão em meio inerte, a matriz porosa composta por duas camadas de aluminas (Al_2O_3). Através das reações de combustão, foi calculado a razão de equivalência (ϕ) para cada teste e a velocidade de chama (u_{ch}), utilizando a área

Figura 2 a): Espectros de IV: Al_2O_3 impregnada com $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$;

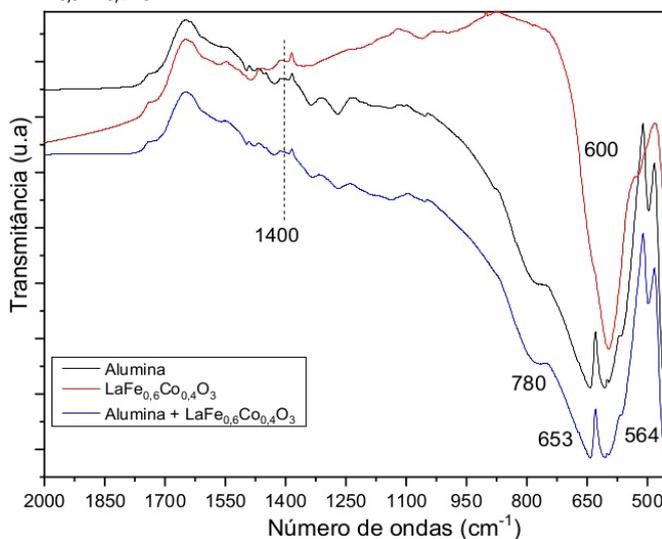
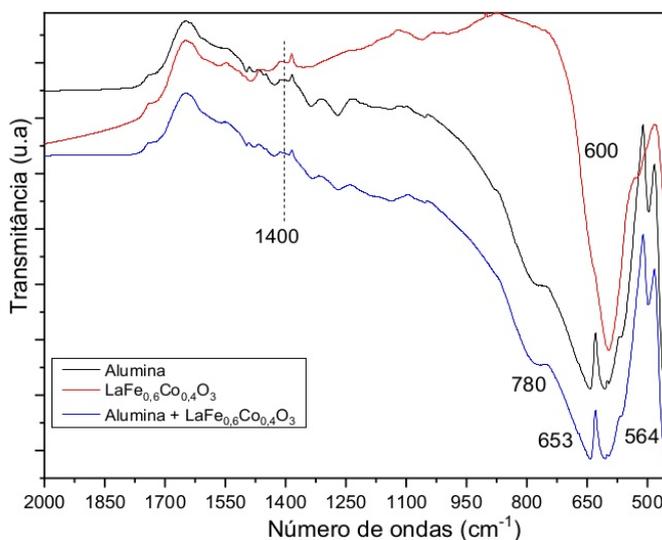


Figura 2 (b): Al_2O_3 impregnada com LaCoO_3 .



de seção transversal do queimador (A_q) e o fluxo da mistura gasosa de ar e GLP (V_g). As razões de equivalência utilizadas foram 0,7, 0,8, 0,9 e 1,0. As vazões de GLP utilizadas foram entre $0,21\text{ m}^3/\text{min}$ e $0,15\text{ m}^3/\text{min}$, já as vazões de ar foram entre $6,0\text{ m}^3/\text{min}$ e $9,0\text{ m}^3/\text{min}$ respectivamente. A Tabela 1 apresenta valores de velocidade de chama (u_{ch}) e as emissões de NO e CO para diferentes razões de equivalência (ϕ). Observou-se que o teste catalítico ($\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$) obteve as maiores velocidades de chama decorrente as menores temperaturas. Segundo Wang *et al* (2018), a propagação da velocidade de propagação da chama diminui com o aumento da

temperatura, a velocidade diminui gradualmente com o aumento da razão de equivalência (ϕ).

a realização dos ensaios, o uso do analisador de gases foi satisfatório, em relação as medições dos gases analisados. Os testes

Tabela 1: Velocidade de chama (u_{ch}); Emissões de monóxido de carbono (CO); Emissão de monóxido de nitrogênio (NO) e razão de equivalência (ϕ).

ϕ	$V_{ch}(m/s)$	CO (ppm)			NO (ppm)		
		Inerte	LaFe _{0,6} Co _{0,4} O ₃	LaCoO ₃	Inerte	LaFe _{0,6} Co _{0,4} O ₃	LaCoO ₃
1,0	14,83	2548	1192	1389	14,50	8,83	12,26
0,9	13,39	6777	1190	1411	10,92	10,5	17,08
0,8	13,09	9405	5400	8450	13,53	7,50	14,50
0,7	14,05	5052	1099	6373	18,98	2,33	12,83

A tabela mostra uma redução das emissões de CO com a diminuição da razão de equivalência. Fustafa et al. (2015) em seu trabalho utiliza meios porosos, para a geração de energia termoelétrica usando gás butano, e foi observado que ao obter uma mistura pobre houve uma redução das emissões de CO com a diminuição da razão de equivalência. Nas emissões de monóxido de nitrogênio (NO), houve uma redução na fase catalítica com um maior percentual (87%) na fase LaFe_{0,6}Co_{0,4}O₃. Enquanto na fase catalítica contendo LaCoO₃ apresentou um percentual de redução de 32% na razão de equivalência (ϕ) 0,7. As elevadas temperaturas na região de reação podem aumentar a formação de NOx. No entanto, a formação de NOx depende também do tempo de residência dos gases na região de alta temperatura, de forma que as maiores velocidades de chama alcançadas devido à recirculação tendem a se contrapor a este efeito. Em meio inerte foi apresentado um rendimento total de 90,35% e meio catalítico, o leito com perovskitas do tipo LaCoO₃ apresentou uma eficiência total de 94,31%, em uma razão de equivalência (ϕ) de 0,7 tornando o processo combustão mais eficiente na inserção de uma matriz catalítica.

CONCLUSÕES

O queimador poroso mostrou-se eficiente para testes de combustão em meios porosos inerte e meios catalíticos. O sistema de medição de temperaturas e fluxos possibilitou

foram realizados em 4 razões de equivalências (ϕ) 1,0; 0,9; 0,8 e 0,7. Foram avaliados os perfis de temperatura para os ensaios inertes e catalítico (LaCoO₃). Apesar de interferências externas o sistema demonstrou uma estabilidade no processo de combustão chegando a uma temperatura máxima de 1018 °C. A velocidade de chama variou entre 11 m/s e 16,9 m/s. As emissões de CO e NO apresentaram uma redução na fase catalítica.

AGRADECIMENTOS

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB), Companhia Eletrocerâmica do Nordeste (CELENE) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

- CHAELEK, Aekkaphon; GRARE, Usa Makmool; JUGJAI, Sumrerng. Self-aspirating/air-preheating porous medium gas burner. Applied Thermal Engineering, v. 153, p.181-189, 2019.
- CUI, Xin; WANG, Jun; CAO, Jing-Pei; ZHAO, Pei-Tao; WANG, Yu-Xin; YAN, Huang; HUANG, Neng. Effect of A-site disubstituted of lanthanide perovskite on catalytic activity and reaction kinetics analysis of coal combustion. Fuel, v. 260, p. 116380, 2020.
- DEVI, Sangjukta; SAHOO, Niranjan;

MUTHUKUMAR, P. Combustion of biogas in Porous Radiant Burner: Low emission combustion. *Energy Procedia*, v. 158, p.1116-1121, 2019.

DING, Ranran; LI, Chun; WANG, Lingjie; HU, Ruisheng. Biphasic intergrowth effects of La₂MnNiO₆-MgO composite oxide for methane catalytic combustion. *Applied Catalysis A: General*, v. 464-465, p. 261-268, 2013.

FENG, Xiangbo.; QU, Zhiguo; GAO, Huaibin. Premixed lean methane/air combustion in a catalytic porous foam burner supported with perovskite LaMn_{0.4}Co_{0.6}O₃ catalyst with different support materials and pore densities. *Fuel Processing Technology*, v. 150, p.117-125, 2016.

GAO, Huaibin; QU, Zhiguo; FENG, Xiangbo; TAO, Wenquan. Combustion of methane/air mixtures in a two-layer porous burner: A comparison of alumina foams, beads, and honeycombs, *Experimental Thermal and Fluid Science*, v.52, p.215-20, 2014.

GAO, Huaibin; FENG, Xiangbo; QU, Zhiguo. Combustion in a Hybrid Porous Burner Packed with Alumina Pellets and Silicon Carbide Foams with a Gap. *American Society of Civil Engineers*, v. 143(5), 2017.

JANVEKAR, Ayub; ABDULLAH, M. Z.; AHMAD, Zainal.; ABAS, Aizat; HUSSEIN, Ahmed; BASHIR, Musavir; AZAM, Qummare; DESAID, Mohammed. Assessment of porous media combustion with foam porous media for surface/submerged flame. *Materials Today: Proceedings*, p. 20865-20873, 2018.

LIMA, Rita.K.C. Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto - melhoramento de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO. Tese (Doutorado), Curso de Engenharia Química, da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

LIMA, R. K. C de; BATISTA, M. S; WALLAU, M.; SANCHES, E. A.; MASCARENHAS, Y. P.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. High specific surface area

LaFeCo perovskites Synthesis by nanocasting and catalytic behavior in the reduction of NO with CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 90, p. 441-450, 2009.

LIU, Hongsheng; WU, Dan; XIE, Maozhao; LIU, Hong; XU, Zhenjie. Experimental and numerical study on the lean premixed filtration combustion of propane/air in porous medium. *Applied Thermal Engineering*, v. 150, p. 445-455, 2019.

MISHRA, Anupama; PRASAD, Ram. Synthesis and Performance of Transition Metal Based Perovskite Catalysts for Diesel Soot Oxidation. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 12, p. 469-477, 2017.

MUJEEBU, M. Abdul.; ABDULLAH, M. Z.; BAKAR, M. Z. Abu.; MOHAMAD, A. A.; ABDULLAH, M. K. Applications of porous media combustion technology – A review. *Applied Energy*, v. 86, p.1365-1375, 2009

MUSTAFA, K. F. ABDULLAH, S. ABDULLAH, M. Z. SOPIAN, K. Combustion Characteristics of Butane Porous Burner for Thermoelectric Power Generation. *Journal of Combustion*, v. 2015, p. 1-13, 2015.

PEREIRA, F.M. Medição de características térmicas e estudo do mecanismo de estabilização de chama em queimadores porosos radiantes. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

ROBAYO, Manuel; BEAMAN, Ben; HUGHES, Billy; DELOSE, Brittany; ORLOVSKAYA, Nina; CHENA, Ruy-Hung. Perovskite catalysts enhanced combustion on porous media. *Energy*, v. 76, p. 477-486, 2014.

SARKER, Abdur Razzaque. Synthesis of High Quality LaCoO₃ Crystals Using Water Based Sol-Gel Method. *International Journal of Materials Science and Applications*, v. 4, p. 159-164, 2015.

TERRACCIANO, Anthony; OLIVEIRA, Samuel; VASU, Subith; ORLOVSKAYA, Nina. LaCoO₃ catalytically enhanced MgO partially stabilized ZrO₂ in heterogeneous methane combustion.

Experimental Thermal and Fluid Science, v. 90, p. 330-335, 2018.

TIERNEY, C.; HARRIS, A. T. Materials design and selection issues in ultra-lean porous burners. Journal of the Australian Ceramic Society, v. 45. p. 20- 29. 2009.

TURNS, Stephen. Introdução a combustão: conceitos e aplicações. 3ª ed. Porto Alegre, 2013.

WANG, Guanqing; TANG, Pengbo; LI, Yuan; XU, Jiangrong; DURST, Franz. Flame front stability of low calorific fuel gas combustion with preheated air in a porous burner. Energy, v. 170, p. 1279-1288, 2019.

WOOD, Susie; HARRIS, Andrew. Porous burners for lean – burn applications. Progress in Energy and Combustion Science. v. 34, p. 667 – 684, 2008.

ZHANG, Chuanhui; HUA, Wenchao; WANG, Chao; GUO, Yanglong; GUO, Yun; LU, Guanzhong; BAYLET, Alexandre; GIROIR-FENDLER, Anne. The effect of A-site substitution by Sr, Mg and Ce on the catalytic performance of LaMnO₃ catalysts for the oxidation of vinyl chloride emission, Applied Catalysis B: Environmental. v. 134-135, p. 310-315, 2013.

ZHU Huiyuan; ZANG Pengfei; DAI Sheng. Recent Advances of Lanthanum-Based Perovskite Oxides for Catalysis. ACS Catalysis. v.5, p. 6370 – 6385, 2015.