

PONTÍFICA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Cristiano Henrique Gonçalves de Brito

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA REFORMA DE ETANOL
ASSISTIDA PELOS GASES DE EXAUSTÃO EM UM MOTOR DE COMBUSTÃO
INTERNA**

Belo Horizonte

2019

Cristiano Henrique Gonçalves de Brito

**Avaliação da Produção de Hidrogênio via Reforma de Etanol Assistida pelos Gases de
Exaustão em um Motor de Combustão Interna**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Dr. José Ricardo Sodré

Coorientadora: Dra. Cristiana Brasil Maia

Área de concentração: Sistemas Térmicos e Fluidos

Belo Horizonte
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Biblioteca da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

B862a Brito, Cristiano Henrique Gonçalves de
Avaliação da produção de hidrogênio via reforma de etanol assistida pelos gases de exaustão em um motor de combustão interna / Cristiano Henrique Gonçalves de Brito. Belo Horizonte, 2019.
130 f. : il.

Orientador: José Ricardo Sodré
Coorientadora: Cristiana Brasil Maia
Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

1. Hidrogênio como combustível - Simulação por computador. 2. Motores de combustão interna. 3. Combustíveis para motores. 4. Automóveis - Motores - Gas de exaustão. 5. Recursos energéticos. 6. Combustíveis fósseis. 7. Fluidodinâmica computacional. I. Sodré, José Ricardo. II. Maia, Cristiana Brasil. III. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDU: 621.436

Cristiano Henrique Gonçalves de Brito

Avaliação da Produção de Hidrogênio via Reforma de Etanol Assistida pelos Gases de Exaustão em um Motor de Combustão Interna

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Dr. José Ricardo Sodré

Coorientadora: Dra. Cristiana Brasil Maia

Área de concentração: Sistemas Térmicos e Fluidos

Prof. José Ricardo Sodré, Ph.D. (Orientador) – PUC Minas/Aston University (Reino Unido)

Prof^a. Cristiana Brasil Maia, D.Sc. (Coorientador) – PUC Minas

Prof^a. Laura Hamdan de Andrade, D.Sc. – PUC Minas

Prof. Leandro Soares de Oliveira, Ph.D. – UFMG

Prof. Rudolf Huebner, D.Sc. – UFMG

Prof. Rafael de Camargo Catapan, D.Sc. – UFSC

Belo Horizonte, 30 de setembro de 2019

Aos meus pais,
Higesipo, *in memoriam*, e Solange,
pelo incentivo e inspiração.

“A sabedoria com as coisas da vida não consiste,
ao que me parece, em saber o que é preciso fazer,
mas em saber o que é preciso fazer antes
e o que fazer depois.”

Liev Tolstói

AGRADECIMENTOS

Ao professor orientador e mentor Dr. José Ricardo Sodré por despertar a chama da incessante busca pelo conhecimento acadêmico, pela oportunidade, por ter aceitado esse desafio e por ter dedicado seu tempo, atenção e orientação mesmo à distância.

À professora coorientadora Dra. Cristiana Brasil Maia por abraçar meu projeto, pelo incentivo e acompanhamento durante a realização do projeto, fomentando o interesse pela pesquisa e desenvolvimento científico na universidade.

Ao meu pai Higesipo Brito, *in memoriam*, pela inspiração e pelo exemplo de determinação e perseverança. À minha mãe Solange Gonçalves, pelo apoio e carinho incondicionais, como só uma mãe é capaz. Às minhas irmãs, Letícia, Lívia e Maria Laura, pelo carinho, pela amizade e pela alegria que iluminou meus dias de tensão. À Fernanda Matos, minha esposa, pelo apoio e incentivo incondicionais e pela compreensão nessa difícil jornada.

Aos meus amigos do Programa de Pós-Graduação que contribuíram de diversas maneiras, inclusive, ajudando a tornar os estudos menos monótonos e mais divertidos. Em especial, Ana Carolina, Bernardo, Felipe, Guilherme, Janaína e Maria Fernanda pela parceria e amizade ao longo da vida acadêmica. À equipe de apoio do PPGEM-PUC Minas, em especial, à secretária Valéria Gomes pelo auxílio e orientação nos trâmites burocráticos dentro da PUC Minas.

Aos colegas de CPMEC – PUC Minas, em especial aos doutores Alex de Oliveira, André Marcelino e ao Osmano Valente pelas conversas e orientações que contribuíram com o amadurecimento desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Janes Landre Junior e à VALE pela disponibilização das licenças do ANSYS Fluent e ANSYS Chemkin.

Ao Prof. Dr. Luís Carlos Monteiro Sales e a FCA, nas pessoas de Akira, Diego Compri e Sophia DeStefano, pela disponibilidade e auxílio na realização dos ensaios experimentais.

Ao Me. Guilherme Ferraz de Andrade e a FARO Technologies Inc pela disponibilidade e auxílio na engenharia reversa da geometria do volume interno do catalisador.

Por último agradeço ao meu violão e a música, que foram meu consolo e divã durante os momentos de angústias e parceiros das pausas entre um e outro parágrafo desta tese e das noites mal dormidas à espera da defesa. E a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo termofluidodinâmico do processo de reforma a vapor de etanol para a reforma e enriquecimento de gases de exaustão recirculados em um motor de combustão interna. Esta tese visou implementar um modelo computacional que integre a dinâmica dos fluidos computacional e a cinética química das reações heterogêneas que envolvem a reforma a vapor relativas simulação termofluidodinâmica. O modelo computacional permite avaliar de forma integrada a implementação de um reformador de etanol assistido pelos gases de exaustão em um motor de combustão interna. Testes experimentais foram realizados para fornecer condições de entrada e contorno para as simulações numéricas. Na metodologia numérica foram avaliados os efeitos da temperatura de operação do reformador, vazão mássica de vapor e etanol, vazão mássica dos gases de exaustão, e combinação de vapor-etanol-gases de exaustão, na produção e seletividade de hidrogênio e outros potenciais combustíveis. Em termos gerais, dobrar a concentração de etanol implicou em reduzir a seletividade ao hidrogênio em até 50% e consequentemente incrementar a seletividade ao CO em até 90%. Verificou-se que nas temperaturas de 723 K (350 °C) e 823 K (450 °C) o EGR reformado obteve cerca de 1 a 2,5% de H₂ e cerca de 4 a 20% de CH₄ em sua composição.

Palavras-chave: Hidrogênio, Reforma a Vapor, Dinâmica dos Fluidos Computacional, Etanol, Motores de Combustão Interna.

ABSTRACT

In this work, a thermal and fluid dynamics study of the ethanol reforming process for the enrichment of exhaust gases recirculated in an internal combustion engine was carried out. This work aims to numerically evaluate the thermal and fluid dynamics flow within an automotive catalyst used in the ethanol steam reforming process with the ones involved in the internal combustion engine operation. The computational model allows evaluating in an integrated way the implementation of an ethanol reformer and exhaust gases in an internal combustion engine. Experimental tests were performed to provide input and boundary conditions for numerical simulations. In the numerical methodology, the effects of the reformer operating temperature; ethanol-steam ratio; exhaust gas dilution ratio; and combined steam-ethanol-exhaust gas flow in the hydrogen production and the selective of the other potential fuels in reformed gas are evaluated. In general, doubling the ethanol concentration has reduced hydrogen selectivity by up to 50% and thus increased CO selectivity by up to 90%. At the temperatures of 723 K (350 ° C) and 823 K (450 ° C), the reformed EGR was found to have about 1 to 2.5% H₂ and about 4 to 20% CH₄ in its composition.

Keywords: Hydrogen, Steam Reforming, Computational Fluid Dynamics, Ethanol, Internal Combustion Engines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Percentual de composição da matriz energética utilizadas no setor de transportes em 2017	31
Figura 2 – Projeção da demanda energética no setor de transportes de 2015 a 2050.....	32
Figura 3 – Projeção de emissões de gases de efeitos estufa (GEE) de 2015 a 2050	33
Figura 4 – Catalisador automotivo usado no processo de reforma a vapor	61
Figura 5 – Rotas de reação.....	71
Figura 6 – Mecanismos possíveis de ocorrência da catálise heterogênea	74
Figura 7 – Exemplo da adsorção química do hidrogênio molecular em platina suportada	75
Figura 8 – Etapas de uma reação catalítica.....	76
Figura 9 – Visão esquemática do modelo micro cinético e das técnicas empregadas	79
Figura 10 – Rotas de reação mais energeticamente favoráveis para a decomposição térmica do etanol.....	80
Figura 11 – Esquema da operação do reformador no grupo motor gerador	81
Figura 12 – Integração do modelo cinético químico	82
Figura 13 – Modelos computacionais adotados.....	84
Figura 14 – Rotina adotada para a simulação numérica	85
Figura 15 – Esquema de análise das simulações do microcanal.....	87
Figura 16 – Diagrama esquemático do processo de simulação do reformador completo	88
Figura 17 – Diagrama de blocos do aparato experimental	91
Figura 18 – Pontos de instrumentação no conversor catalítico.....	95
Figura 19 – Temperatura no conversor catalítico durante a análise do ciclo de emissões	100
Figura 20 – Integração das condições de contorno.....	102
Figura 21 – Seletividade ao hidrogênio e metano para as simulações de microcanal	103
Figura 22 – Verificação do modelo a partir do comportamento da seletividade em função da temperatura	104
Figura 23 – Comportamento das reações de deslocamento água-gás e de reforma de metano	105
Figura 24 – Evolução das frações mássicas de hidrogênio, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono ao longo do comprimento do microcanal	106
Figura 25 – Comportamento da seletividade na reforma a vapor de etanol e EGR.....	107
Figura 26 – Frações mássicas de H ₂ e CH ₄ ao longo do microcanal na reforma de etanol e gases de exaustão.....	108

Figura 27 – Distribuição do etanol adsorvido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(s)}$) sobre os sítios ativos de catalisador	109
Figura 28 - Distribuição do hidrogênio adsorvido ($\text{H}_{(s)}$) sobre os sítios ativos.....	110
Figura 29 – Taxa de deposição de massa sobre os sítios ativos.....	110
Figura 30 – Seletividade na reforma a vapor de etanol assistida pelos gases de exaustão recirculados.....	111
Figura 31 – Campo de distribuição das frações mássicas ao longo do reformador.....	112
Figura 32 – Evolução da fração mássica de H_2 , CH_4 e CO ao longo do reformador	113
Figura 33 - Campos de pressão e velocidade no reformador.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estado da arte da produção de hidrogênio via reforma a vapor.....	43
Tabela 2 – Parâmetros das equações de estado.....	64
Tabela 3 – Modelos de turbulência.....	65
Tabela 4 – Reações possíveis no processo de reforma a vapor de etanol em temperaturas da ordem de 700 a 1000 °C	70
Tabela 5 – Determinação do tamanho de partícula de Pt/Al ₂ O ₃ pelos métodos de adsorção química de H ₂ e CO, difração de raio-x e microscopia eletrônica.....	73
Tabela 6 – Dados técnicos do motor.....	92
Tabela 7 – Especificações técnicas do dinamômetro de chassi	93
Tabela 8 – Características do conversor catalítico automotivo	94
Tabela 9 – Características do conversor catalítico automotivo	95
Tabela 10 – Especificações dos analisadores de gases	96
Tabela 11 – Média dos resultados de temperatura durante o ensaio do ciclo de emissões.....	99
Tabela 12 – Média percentual em massa dos resultados experimentais de emissões.....	101
Tabela 13 – Média das variáveis de operação	101
Tabela A. 1 – Reações do modelo cinético químico da reforma a vapor de etanol.....	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ASME – Associação Americana dos Engenheiros Mecânicos, do inglês “*American Society of Mechanical Engineers*”
- BET – Área Superficial Específica pelo método de Brunauer, Emmet e Teller
- CFD – Dinâmica dos Fluidos Computacional, do inglês “*Computational Fluid Dynamics*”
- CLD – Detector de Luminescência Química, do inglês “*Chemiluminescence Detector*”
- CPSI – Células por Polegada Quadrada, do inglês “*Cells Per Square Inch*”
- DFT – Teoria da Densidade Funcional, do inglês “*Density Functional Theory*”
- EGR – Recirculação de Gases de Exaustão, do inglês “*Exhaust Gas Recirculation*”
- EPE – Empresa de Pesquisa Energética
- FCA – Fiat Chrysler Automobiles
- FID – Detector por Chama Ionizada, do inglês “*Flame Ionisation Detector*”
- FTP – Federal Test Procedure
- GDI – Injeção Direta de Gasolina, do inglês “*Gasoline Direct Injection*”
- GEE – Gases de Efeito Estufa
- GSA – Área Superficial Geométrica, do inglês “*Geometric Surface Area*”
- IEA – Agência Internacional de Energia, do inglês “*International Energy Agency*”
- IRD – Detector Infravermelho, do inglês “*Infrared Detector*”
- LHHW – Lagmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
- MCI – Motor de Combustão Interna
- PROCONVE – Programa de Controle de Emissões Veiculares
- TST – Teoria do Estado de Transição, do inglês “*Transition State Theory*”

LISTA DE SÍMBOLOS

- A_a – Fator pré-exponencial de Arrhenius para reação de adsorção
- A_d – Fator pré-exponencial de Arrhenius para a reação de dessorção
- Bi – Número de Biot
- C - Carbono
- c_p - Calor específico à pressão constante (J/kg-K)
- CH₃CH₂OH ou C₂H₅OH – Etanol
- CH₃CHO ou C₂H₄O – Acetaldeído
- CH₄ – Metano
- CO – Monóxido de carbono
- CO₂ – Dióxido de carbono
- D – Diâmetro (m)
- $d_{\%}$ - Dispersão do catalisador
- $D_{\text{partícula}}$ – Diâmetro da partícula (nm)
- E_a – Energia de ativação
- f - Fator de atrito
- g - Vetor de aceleração da gravidade (m/s²)
- h - Coeficiente convectivo (W/m²-K)
- h_{∞} - Coeficiente de convecção externo (W/m²-K)
- h_f - Coeficiente de convecção interno (W/m²-K)
- H₂ – Hidrogênio molecular
- H₂O – Água
- k_{ads} – taxa de reação de adsorção
- k_{des} – taxa de reação de dessorção
- k - Condutividade térmica (W/m-K)
- k_t - Condutividade térmica turbulenta (W/m-K)
- K - Energia cinética turbulenta (m²/s²)
- n – Número de mols de moléculas

Nu_D – Número de Nusselt
 \bar{p} - Pressão média temporal (Pa)
 Pr – Número de Prandtl
 Pr_t – Número de Prandtl turbulento
 Pt – Platina
 R – Constante Universal dos Gases (J/kg-K)
 S_i – Seletividade a i -ésima espécie (%)
 q_i - Fluxo de calor (W/m²)
 q_{conv} - Fluxo de calor por convecção (W/m²)
 r - Coordenada radial – Raio (m)
 Ra_D – Número de Rayleigh
 Re_D – Número de Reynolds
(S) ou s – Espécie adsorvida
 S – Número de sítios ativos
 t – Coordenada temporal
 T' - Flutuação da temperatura (K)
 T - Temperatura (K)
 T_∞ - Temperatura do fluido
TOF – Frequência de renovação
 T_m - Temperatura média (K)
 X_{Etanol} – Conversão do etanol (%)

SÍMBOLOS GREGOS

α - Difusividade térmica (m²/s)
 β - Coeficiente de expansão térmica (1/K)
 δ_{ij} - Delta de Kronecker
 δ - Espessura da camada-limite fluidodinâmica (m)

ϵ_H - Função empírica da difusividade térmica turbulenta

ϵ_M - Função empírica da difusividade de momentum turbulenta

\mathcal{E} - Taxa de dissipação da energia cinética turbulenta (m^2/s^3)

ϕ - Propriedade genérica do fluido

$\bar{\phi}$ - Valor médio temporal de uma propriedade do fluido

ϕ' - Flutuação do valor da propriedade em relação à média temporal

κ - Constante de von Kármán – 0,41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	31
1.1. Justificativa	35
1.2. Objetivos	37
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
2.1. Estado da arte	42
2.2. O hidrogênio como combustível para veículos de transporte	47
<i>2.2.1. Reforma a vapor de etanol</i>	47
<i>2.2.2. Métodos CFD aplicados na análise de reformadores a vapor</i>	53
2.3. Enriquecimento do combustível primário a partir do hidrogênio	55
<i>2.3.1. Produção de hidrogênio a partir da reforma de gases de exaustão</i>	57
3. CONCEITUAÇÃO TEÓRICA	61
3.1. O escoamento reativo	61
<i>3.1.1. Tratamento da turbulência</i>	64
<i>3.1.1.1. Hipótese de Boussinesq</i>	65
<i>3.1.1.2. Modelo K-ϵ</i>	66
<i>3.1.1.3. Modelo K-ω Wilcox</i>	67
<i>3.1.1.4. Modelo K-ω SST</i>	68
3.2. Reações químicas e catálise na reforma a vapor	69
<i>3.2.1. Propriedades da catálise heterogênea</i>	72
<i>3.2.2. Elementos cinéticos e dinâmicos da reação catalítica</i>	74
4. METODOLOGIA NUMÉRICA	81
4.1. Definição do modelo químico	82
4.2. Simulação do reformador	83
<i>4.2.1. Simulação do microcanal</i>	87
<i>4.2.2. Simulação do reformador completo</i>	88

5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	91
5.1. Aparato experimental	92
<i>5.1.1. Veículo e motor</i>	92
<i>5.1.2. Dinamômetro de chassi</i>	93
<i>5.1.3. Conversor catalítico</i>	93
<i>5.1.4. Aquisição de temperaturas e da razão de equivalência ar-combustível</i>	95
<i>5.1.5. Analisadores de Gases</i>	96
5.2. Procedimento experimental	97
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
6.1. Resultados experimentais	99
6.2. Resultados numéricos	102
<i>6.2.1. Reforma a vapor de etanol sem diluição de EGR</i>	104
<i>6.2.2. Reforma a vapor de etanol diluído em EGR</i>	107
<i>6.2.3. Simulação reformador completo</i>	112
7. CONCLUSÕES	115
REFERÊNCIAS	117
APÊNDICE A – MODELO CINÉTICO QUÍMICO ADOTADO	129