



2017

UFPR  
PALOTINA-PR  
26 A 28/04

# REVISTA BRASILEIRA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

## MODELAGEM DA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO EM REATOR DE MICROCANAIS<sup>1</sup>

DEISE LIKA FUKUDA<sup>2</sup>, LEONARDO BRUNELLI DO NASCIMENTO<sup>2</sup>, MARCOS DE  
SOUZA<sup>2</sup> E NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Apresentado no I SIMPHI – Simpósio Paranaense de Hidrogênio- 2017

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo, 5790, Bloco D90, 87020-900 Maringá, PR, Brasil.

### RESUMO

A decomposição fotocatalítica da água é um método promissor para converter energia solar em hidrogênio. Microrreatores têm demonstrado maior eficiência fotocatalítica comparada com reatores convencionais. Neste trabalho foi realizada a modelagem de um reator de microcanais para a produção fotocatalítica de hidrogênio. Com o ajuste do modelo aos dados experimentais foi obtido que a ordem da irradiância é próxima a 0,5, indicando que o sistema modelado foi iluminado com alta irradiância. Os valores obtidos pelo modelo para a simulação de cinco vazões diferentes ficaram próximos dos valores obtidos experimentalmente.

**Palavras-Chave:** COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>, irradiância, fotocátalise.

## MODELING OF HYDROGEN PHOTOCATALYTIC PRODUCTION IN MICROCHANNEL REACTOR

### ABSTRACT

The photocatalytic water splitting is a promising method for conversion of solar energy into hydrogen. Microreactors have showed higher photocatalytic efficiency compared to conventional reactors. In this work, it was performed the modeling of a microchannel reactor for photocatalytic production of hydrogen. The model fitting to the experimental data resulted in a light intensity order close to 0.5, indicating that the system was illuminated with high light intensity. The obtained values through the model for simulation of five different flow rates were close to the experimental data.

**Keywords:** COMSOL Multiphysics®, light intensity, photocatalysis.

### INTRODUÇÃO

Hidrogênio é considerado o combustível ideal, pois não produz nenhum contaminante quando queimado com ar, é limpo e um portador de energia não poluente, sendo o elemento mais comum na Terra. Apesar de não ser encontrado livre na natureza, está presente principalmente na água, na biomassa e em hidrocarbonetos. Nos últimos anos, tem crescido o interesse em pesquisas que trata da decomposição da água para produzir hidrogênio, utilizando sistemas termoquímicos, fotobiológicos e fotocatalíticos (AHMAD et al., 2015; LLORCA, 2011; MOLINARI; MARINO; ARGURIO, 2014).

A decomposição fotocatalítica da água em hidrogênio e oxigênio usando catalisador semiconductor é um método efetivo para converter luz solar em hidrogênio. Apesar dos progressos na fotocatalise, as tecnologias atuais de decomposição da água ainda apresentam baixa eficiência. Muitos estudos envolvem os reatores convencionais de macroescala que apresentam limitações no transporte de massa e de fótons, e os microrreatores aparecem como ferramentas adequadas para reações fotocatalíticas devido a suas características (AHMAD et al., 2015; CASTEDO et al., 2017; CHEN et al., 2015; JAYAMOHAN et al., 2015).

Reatores de microcanais, dispositivos muitas vezes chamados também de microrreatores ou reatores microestruturados, são dispositivos microfluídicos com diâmetro ou altura na faixa de 10-100  $\mu\text{m}$ , sendo que a alta área interfacial específica leva a uma maior transferência de calor e massa. Além disso, apresentam maior homogeneidade na iluminação

espacial e melhor penetração da luz através de toda profundidade do reator em comparação aos reatores de larga escala (CASTEDO et al., 2017; CORBEL et al., 2014; ESKANDARLOO et al., 2015; JAYAMOHAN et al., 2015; MATSUSHITA et al., 2008).

A fluidodinâmica computacional tem se desenvolvido e se tornado, em muitos casos, uma alternativa de baixo custo à realização de experimentos com respeito a projetos de engenharia. É conhecido que o projeto de fabricação de fotorreatores é fator chave que afeta a velocidade de decomposição da água, e a fluidodinâmica computacional é uma ferramenta de simulação que permite prever o comportamento de um reator químico, por exemplo, fornecendo o modelo que tenha sido validado antes de acordo com resultados experimentais e simulados (CASTEDO et al., 2017; DUTTA; CHAKRABORTY, 2012).

O COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> é um programa de fluidodinâmica computacional baseado no método dos elementos finitos. Ele possui um ambiente interativo usado para modelar e resolver vários tipos de problemas científicos e de engenharia. (COMSOL, 2014).

O objetivo deste trabalho foi modelar matematicamente um reator de microcanais para a produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando o programa COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> para a resolução do modelo.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

O computador utilizado possuía processador Intel Core i5 3210M (até 3,1 GHz de frequência) com 8GB de memória e sistema operacional Windows 10 de 64 bits. O programa MATLAB utilizado era da versão 7.0.4 e o programa COMSOL era da versão 5.0.

No trabalho foram utilizados os dados experimentais obtidos por Calbet (2015). Na modelagem foi desenvolvido um modelo 3D monofásico com as dimensões do microcanal mostradas na Fig. 1.

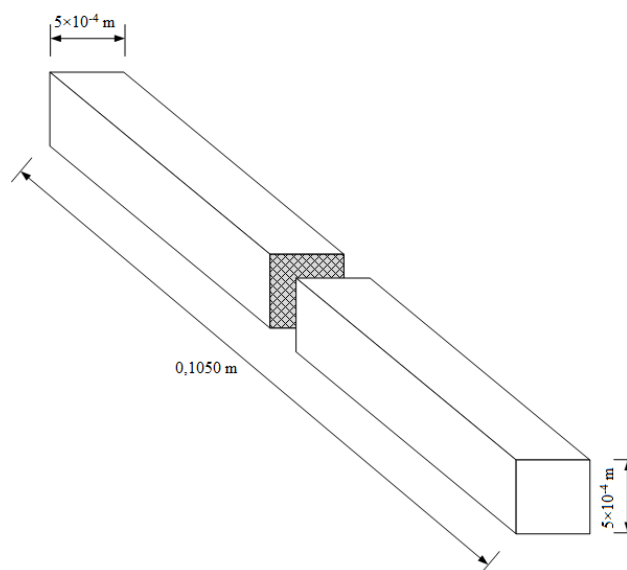


Figura 1: Representação do microcanal com suas respectivas dimensões.

Assumiuiu-se regime permanente com escoamento laminar, característico de sistemas microfluídicos. Considerou-se processo isotérmico com o sistema mantido na temperatura ambiente de 298,15 K. Nessas condições, assumiram-se valores constantes para massa específica e viscosidade da água. Com isso, pode-se utilizar a equação de Navier-Stokes (Eq.1) para descrever a conservação de quantidade de movimento (BIRD *et al.*, 2004).

$$\rho \frac{D}{Dt} \mathbf{v} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} \quad (1)$$

Sendo  $\rho$  a massa específica do fluido  $\mathbf{v}$  o vetor velocidade média do fluido,  $p$  a pressão do fluido,  $\mu$  a viscosidade do fluido e  $\mathbf{g}$  a aceleração da gravidade.

Como condições de contorno foram consideradas: a velocidade na entrada, pressão atmosférica na saída e condição de não deslizamento nas paredes do reator, já que nesse caso o número de Knudsen é menor que 0,01.

Para a modelagem da transferência de massa foi levado em conta os mecanismos de transferência de massa por processo difusivo e convectivo (Eq.2) (BIRD *et al.*, 2004).

$$\mathbf{N}_A = c_A \mathbf{v}^* - c D_{AB} \nabla x_A \quad (2)$$

Na qual  $\mathbf{N}_A$  é o fluxo molar vetorial combinado para a espécie A,  $c_A$  é a concentração molar da espécie A,  $\mathbf{v}^*$  é a velocidade molar média,  $c$  é a concentração molar total,  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusão do soluto e  $x_A$  é a fração molar da espécie A.

Na entrada do reator, foi considerado que as concentrações de hidrogênio e oxigênio são zero e que o fluxo desses componentes é proveniente apenas da superfície inferior onde ocorre a reação fotocatalítica.

A velocidade de reação fotocatalítica depende da massa de catalisador, do comprimento de onda da luz, da concentração inicial (ou pressão parcial) do reagente, da temperatura e da irradiância da luz. Para decomposição fotocatalítica da água, na literatura encontra-se que a ordem de reação para a irradiância varia de 0,5 a 1, sendo que o valor de 0,5 é característico de sistemas iluminados com altas irradiâncias e valores próximos a 1 (um) referem-se a sistemas iluminados com baixas irradiâncias (CHEN *et al.*, 2001; HERRMANN, 2010; HISATOMI *et al.*, 2014; OHTANI, 2014). A velocidade de reação, aqui representada pela atividade fotocatalítica, pode ser, de modo simples, definida pela equação (Eq.3):

$$A = k_1 E^\alpha \quad (3)$$

Sendo que A é a atividade,  $k_1$  é uma constante, E é a irradiância e  $\alpha$  é a ordem de reação com relação à irradiância.

Inicialmente, considerando que os dados experimentais correspondiam aos dados cinéticos do modelo, a primeira estimativa dos parâmetros dos modelos cinéticos foi obtida pelo algoritmo genético utilizando o método dos mínimos quadrados do programa MATLAB. Esses parâmetros foram utilizados na equação da velocidade de reação inserida no programa COMSOL e foram variados até se obter o valor com menor desvio em relação aos valores obtidos experimentalmente por Calbet (2015). Os parâmetros então ajustados, considerando os mecanismos de transferência de quantidade de movimento e de massa, foram utilizados para uma simulação onde variou-se a vazão de entrada do reator.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores dos parâmetros  $k_1$  e  $\alpha$  da Eq. (3) foram estimados pelo método de mínimos quadrados, por meio do algoritmo genético do programa MATLAB, com o intuito de ajustar o modelo aos dados experimentais obtidos por Calbet (2015). Desse ajuste foram obtidos os seguintes valores:  $\alpha = 0,56$  e  $k_1 = 2,38 \times 10^{-5} \text{ mol.m}^{2\alpha}.\text{s}^{-1}.\text{kg}^{-1}.\text{W}^{-\alpha}$ , sendo que  $\alpha$  representa a ordem de reação em relação à irradiância e  $k_1$  representa a velocidade específica aparente da reação.

Esses valores foram utilizados como estimativa inicial para a resolução do modelo implementado no programa COMSOL, o qual produziu os resultados apresentados nas

Fig. 2 e 3. No gráfico da Fig. 2, o valor de  $k_1$  foi mantido constante em  $2,38 \times 10^{-5} \text{ mol.m}^{2\alpha}.\text{s}^{-1}.\text{kg}^{-1}.\text{W}^{-\alpha}$  e o valor de  $\alpha = 0,56$ , o mesmo obtido no MATLAB, foi o que mais se aproximou dos valores experimentais. O valor se encontra próximo ao indicado pela literatura para sistemas iluminados com alta irradiância.

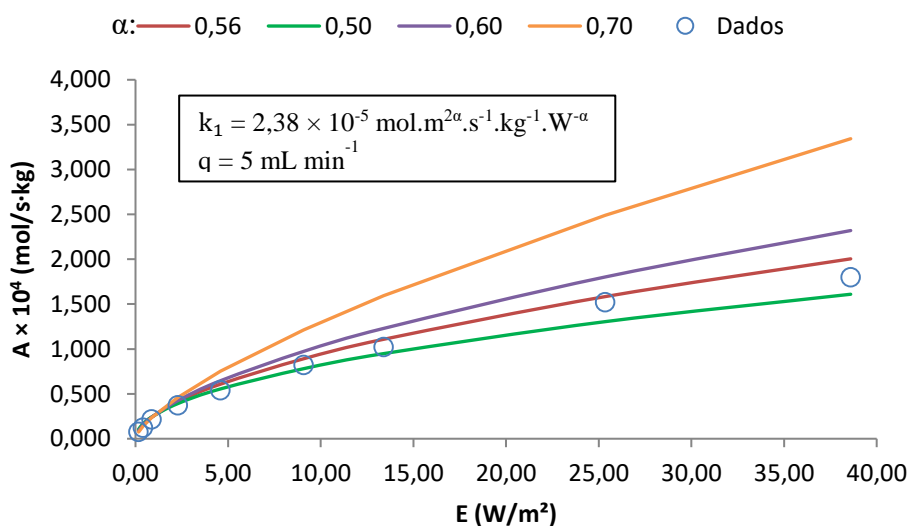


Figura 2: Comparação entre os resultados simulados para diferentes valores de  $\alpha$  e os resultados experimentais de Calbet (2015).

Na Fig. 3, os testes foram realizados mantendo o valor de  $\alpha = 0,56$  e variando o parâmetro  $k_1$ . Para o modelo, a atividade é diretamente proporcional ao parâmetro  $k_1$ , então valores mais altos de  $k_1$  resultaram em valores mais altos de atividade. Foi o valor de  $k_1 = 2,17 \times 10^{-5} \text{ mol.m}^{2\alpha}.\text{s}^{-1}.\text{kg}^{-1}.\text{W}^{-\alpha}$  que resultou em atividades simuladas mais próximas das atividades experimentais.

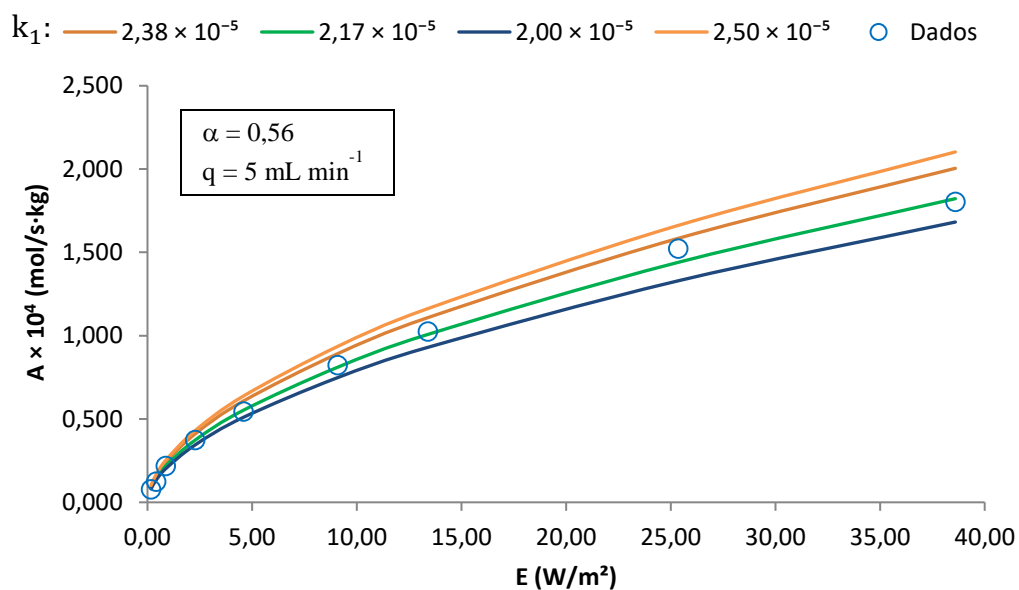


Figura 3: Comparação entre os resultados simulados para diferentes valores de  $k_1$  e os resultados experimentais de Calbet (2015), mantendo  $\alpha = 0,56$  constante.

No caso dos testes variando a vazão, a irradiância foi mantida constante em 100%, que corresponde a  $38,6 \text{ W m}^{-2}$ , como mostrado na Fig. 4.

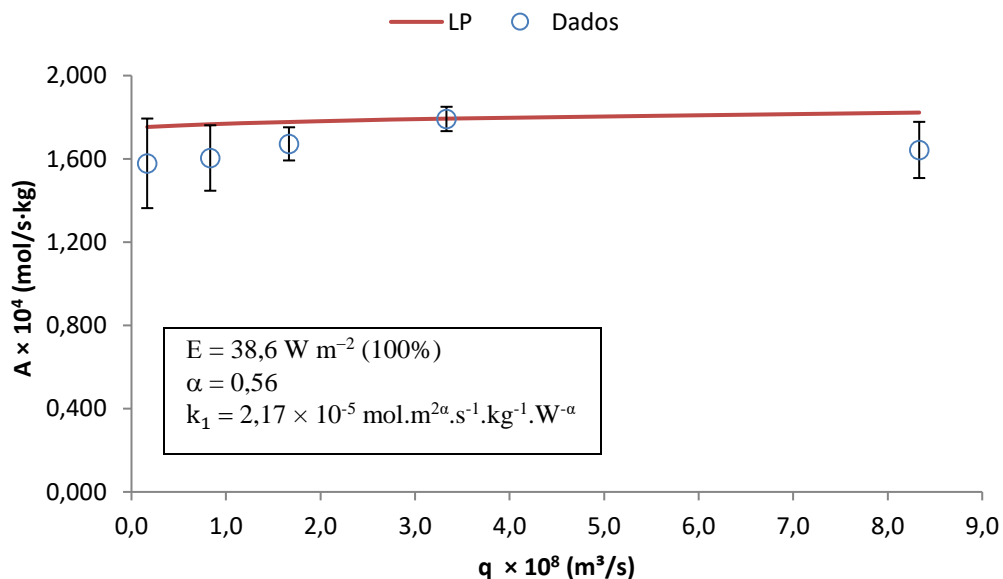


Figura 4: Comparação entre os valores de atividade obtidos experimentalmente e pelo modelo para os testes variando a vazão de entrada do reator.

Na Fig. 4, é possível observar que foram obtidos valores aproximadamente constantes, pois o modelo considera apenas a variação da irradiância, que foi mantida constante. Assim o modelo se aproximou do modelo de pseudo-ordem zero. Os valores obtidos foram próximos

do valor da média de atividade para as cinco vazões estudadas. A média dos valores experimentais foi de  $(1,658 \pm 0,083) \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  e a média dos valores obtidos pelo modelo foi de  $(1,782 \pm 0,027) \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ .

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático para a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da água em reator de microcanais, e concluiu-se que a ordem de reação para irradiância é próxima à meio para o sistema estudado, indicando que ele foi iluminado com alta irradiância. Para os testes nos quais variou-se a vazão, enquanto a irradiância foi mantida constante, o modelo de pseudo-ordem zero apresentou resultados satisfatórios, pois se aproximou dos valores obtidos experimentalmente.

## AGRADECIMENTOS

A autora Deise Lika Fukuda agradece a CAPES (Processo n° 2293) pela bolsa de estudo.

## REFERÊNCIAS

- AHMAD, H. et al. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599–610, 2015.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- CALBET, Victor Chausse. Hydrogen photochemical production in a microreactor with Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. 2015. 76 p. Trabalho de conclusão de curso (grau em Engenharia Física). Instituto de Técnicas Energéticas, Universidade Politécnica da Catalunha, Barcelona, 2015.
- CASTEDO, A. et al. Kinetic analysis and CFD simulations of the photocatalytic production of hydrogen in silicone microreactors from water-ethanol mixtures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 210–217, 2017.
- CHEN, D.; LI, F.; RAY, A. K. External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. **Catalysis Today**, v. 66, p. 475–485, 2001.
- CHEN, R. et al. Highly-durable optofluidic microreactor for photocatalytic water splitting. **Energy**, v. 83, p. 797–804, 2015.
- COMSOL. **Introduction to Microfluidics Module**, 2014.
- CORBEL, S. et al. Mass transfer measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 4, p. 657–662,



2014.

DUTTA, P.; CHAKRABORTY, S. Finite-Volume Method for Numerical Simulation: Fundamentals. In: MITRA, S. K.; CHAKRABORTY, S. (Eds.). . **Microfluidics and Nanofluidics Handbook: Fabrication, Implementation and Applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012. p. 137–173.

ESKANDARLOO, H. et al. UV-LEDs assisted preparation of silver deposited TiO<sub>2</sub> catalyst bed inside microchannels as a high efficiency microphotoreactor for cleaning polluted water. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 158–167, 2015.

HERRMANN, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3–4, p. 461–468, 2010.

HISATOMI, T.; TAKANABE, K.; DOMEN, K. Photocatalytic Water-Splitting Reaction from Catalytic and Kinetic Perspectives. **Catalysis Letters**, p. 95–108, 2014.

JAYAMOCHAN, H. et al. Anodized titania nanotube array microfluidic device for photocatalytic application: Experiment and simulation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174–175, p. 167–175, 2015.

LLORCA, J. Energy from hydrogen. Hydrogen from renewable fuels for portable applications. **Contributions to science**, v. 7, n. 1, p. 57–64, 2011.

MATSUSHITA, Y. et al. Photocatalytic reactions in microreactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, p. S303–S308, 2008.

MOLINARI, R.; MARINO, T.; ARGURIO, P. Photocatalytic membrane reactors for hydrogen production from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 14, p. 7247–7261, 2014.

OHTANI, B. Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 16, n. 5, p. 1788–97, 2014.