

CAMPO DE RADIACIÓN EN UN REACTOR FOTOCATALÍTICO CON CATALIZADOR DE TiO₂ INMOVILIZADO SOBRE MALLAS DE VIDRIO

C. R. Esterkin, A.C. Negro, O. M. Alfano y A. E. Cassano

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC (UNL-CONICET)
Güemes 3450 - (3000) Santa Fe - Argentina
e-mail : alfano@arcrilde.edu.ar

El estudio del campo radiante en reactores fotocatalíticos resulta de gran interés por su importante aplicación en la fotoxidación de compuestos orgánicos contaminantes. Las partículas de catalizador, TiO₂ en sus distintas variedades, se encuentran usualmente suspendidas en una fase fluida ó depositadas sobre un material inerte originando un lecho fijo o un lecho fluidizado. El TiO₂ es activado mediante la absorción de fotones de longitudes de onda correspondientes al rango UV. En este trabajo se modela el campo de radiación en un reactor constituido por un catalizador de TiO₂ inmovilizado sobre mallas de vidrio paralelas; ésto se realiza mediante la adaptación de una técnica de trazado de rayos. Estas técnicas no registran antecedentes de implementación en éste tipo de problemas. Además, se lleva a cabo la determinación experimental de los parámetros ópticos de las mallas en el rango ultravioleta, con el fin de su incorporación al modelo de radiación desarrollado. Los resultados predicen el campo de radiación en las diferentes regiones entre mallas y constituyen la etapa previa a la incorporación de la reacción de fotoxidación de un contaminante específico.

The study of the radiation field in photocatalytic reactors is of great interest due to their important application in the photo-oxidation of organic pollutants. The catalyst particles, TiO₂ in its different varieties, are usually suspended in a fluid phase or coated on an inert material, thus providing a fixed or a fluidized bed. The TiO₂ is activated by photon absorption within the UV range. In this work we accomplish, by means of a ray-tracing technique, the modeling of the radiation field of a reactor made up of TiO₂ coated parallel glass fiber meshes. These tracing techniques have not been applied to the kind of problem we are dealing with. In addition, the experimental values of the optical parameters glass fiber meshes in the UV range are obtained in order to use them in the radiation field model. The results predict the radiation field in the different reactor regions between the fiber glass meshes and are the previous step to incorporate the photo-oxidation reaction of a specific pollutant.

I. INTRODUCCIÓN

El conocimiento del campo de radiación para el caso de reactores fotoquímicos resulta indispensable dado que la velocidad de reacción se encuentra altamente influenciada por dicho campo. Para el caso de reactores fotoquímicos heterogéneos, cuando el medio participativo consiste en partículas sólidas de catalizador en suspensión, se produce la absorción y scattering de la radiación independientemente de la presencia de los reactivos y productos, que son frecuentemente transparentes a la misma. Si bien el campo de radiación no se encuentra acoplado al campo de concentraciones de las especies presentes, la ecuación a resolver es sumamente compleja debido a su naturaleza integro-diferencial. Es necesario en este caso contar con una solución numérica de la Ecuación de Transferencia de Radiación (RTE)⁽¹⁾. La aplicación de la RTE a estos sistemas heterogéneos lleva implícita la hipótesis de considerar al sistema real como un pseudo-homogéneo⁽²⁾.

Para el caso de un reactor de lecho fijo constituido por un catalizador de TiO₂ inmovilizado sobre mallas de vidrio, es necesario contar con un modelo alternativo al que involucra la RTE para el campo de radiación. El modelado de sistemas de lecho fijo resulta ser usualmente de tipo empírico o semiempírico. Dado que la aplicación de los procesos fotocatalíticos a la degradación de compuestos orgánicos contaminantes requiere herramientas confiables para el diseño de estos reactores, resulta deseable contar con modelos que permitan

describir en forma rigurosa el comportamiento de estos sistemas.

II. DESARROLLO DEL MODELO

En base a la geometría y a las características principales del reactor, se consideran las siguientes hipótesis:

Hipótesis de trabajo

- Validez de la óptica geométrica.
- El reactor se encuentra irradiado con una intensidad de radiación uniformemente distribuida, proveniente de las direcciones $\hat{\Omega}$ tal que $\hat{\Omega} \cdot \hat{i} > 0$, sobre la sección S de la pared delantera del mismo (Fig. 1).
- Las mallas se encuentran distribuidas en forma paralela en el interior del reactor, pero no necesariamente equidistantes entre sí.
- Las mallas son rectangulares y ocupan toda la sección transversal S del reactor de longitud L.
- Cada malla se comporta como un entramado que refleja y transmite en forma difusa la radiación proveniente de todas direcciones.
- Las propiedades ópticas de cada malla son idénticas.
- Las regiones entre mallas se encuentran ocupadas por un medio no participativo.
- Las ventanas de entrada y salida del reactor son de vidrio borosilicato con propiedades ópticas conocidas.

- i) El promedio de la intensidad de radiación I sobre la sección transversal del reactor es independiente de la posición en los espacios entre mallas; su valor difiere en cada zona debido a la presencia de las mallas (que además de las ventanas de entrada y salida del reactor) absorben, reflejan y transmiten la radiación.
- j) Las dimensiones de las mallas y las ventanas son lo suficientemente importantes como para despreciar los efectos de borde. Por lo tanto, en esta primera etapa, el modelo es unidimensional.

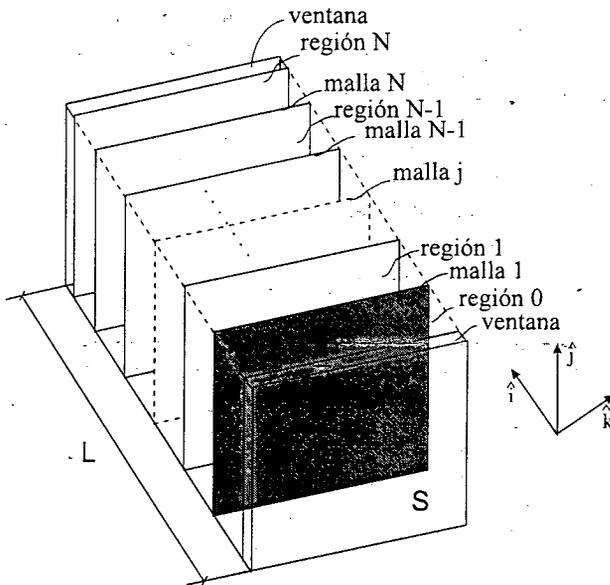


Figura 1. Disposición de las ventanas y mallas en el reactor fotocatalítico.

Intensidad de radiación en el interior del reactor

Las mallas del reactor se enumeran a partir de la pared delantera del mismo y se las caracteriza con la letra genérica j . N representa el número total de mallas (Fig. 1). Las regiones entre mallas quedan identificadas con el número de la malla previa. A la región entre la primera malla y la ventana de entrada del reactor se le asigna el índice $j = 0$.

Teniendo en cuenta que las partículas de catalizador serán depositadas sobre la superficie de las mallas y que los parámetros a determinar serán promedios sobre las mallas, nos interesa la intensidad de radiación promedio sobre la sección transversal del reactor. Esto es

$$\langle I_j \rangle(x, \hat{\Omega}) = \frac{1}{S} \int_S I_j(x, y, z, \hat{\Omega}) dy dz \quad (1)$$

La intensidad de radiación puede considerarse asociada a dos hemiespacios de direcciones del siguiente modo

$$\begin{aligned} I_j(x, y, z, \hat{\Omega}) &= I_j(x, y, z, \hat{\Omega}) [\theta(\hat{\Omega} \cdot \hat{i}) + \theta(-\hat{\Omega} \cdot \hat{i})] = \\ I_j(x, y, z, \hat{\Omega}) \theta(\hat{\Omega} \cdot \hat{i}) &+ I_j(x, y, z, \hat{\Omega}) \theta(-\hat{\Omega} \cdot \hat{i}) = (2) \\ I_j^+(x, y, z, \hat{\Omega}) &+ I_j^-(x, y, z, \hat{\Omega}) \end{aligned}$$

donde $\theta(s)$ representa la función escalón.

En la ec. (2) I_j^+ indica el hemiespacio de intensidades con direcciones "hacia adelante" e I_j^- el que corresponde a direcciones "hacia atrás".

Teniendo en cuenta las ecs. (1) y (2) y la hipótesis (i), resulta

$$\langle I_j \rangle(x, \hat{\Omega}) = \langle I_j \rangle(\hat{\Omega}) = \langle I_j^+ \rangle(\hat{\Omega}) + \langle I_j^- \rangle(\hat{\Omega}) \quad (3)$$

Radiación incidente en el interior del reactor

La radiación incidente G es una de las propiedades de mayor interés para analizar el comportamiento de una reacción fotocatalítica. De la ec. (3), la radiación incidente en cada región se expresa como

$$\begin{aligned} \langle G_j \rangle &= \int_{4\pi} \langle I_j \rangle(\hat{\Omega}) d\hat{\Omega} = \int_{2\pi^+} \langle I_j^+ \rangle(\hat{\Omega}) d\hat{\Omega} + \\ &\int_{2\pi^-} \langle I_j^- \rangle(\hat{\Omega}) d\hat{\Omega} = \langle G_j^+ \rangle + \langle G_j^- \rangle \quad (4) \end{aligned}$$

La radiación incidente total en cada punto de la región j resulta ser, de acuerdo a la ec. (4), suma de una contribución asociada con direcciones "hacia adelante" ($\langle G_j^+ \rangle$) y "hacia atrás" ($\langle G_j^- \rangle$).

Teniendo en cuenta la hipótesis de reflexión y transmisión difusa en las mallas y la técnica de trazado de rayos⁽³⁾, se obtienen expresiones para la radiación incidente en cada región a lo largo del reactor. La técnica mencionada tiene en cuenta las múltiples reflexiones, transmisiones y absorciones de la radiación en las mallas y ventanas de vidrio del reactor. Las expresiones de la radiación incidente en cada región requieren, además de las propiedades ópticas de las ventanas de entrada y salida del reactor, el conocimiento de las transmitancias T_j y las reflectancias R_j de los conjuntos de j mallas obtenidas de las siguientes jerarquías de ecuaciones

$$\begin{aligned} T_N &= \frac{T_{N-1} T_1}{1 - R_{N-1} R_1} \\ T_{N-1} &= \frac{T_{N-2} T_1}{1 - R_{N-2} R_1} \\ &\vdots \\ T_3 &= \frac{T_2 T_1}{1 - R_2 R_1} \\ &\vdots \\ T_2 &= \frac{T_1^2}{1 - R_1^2} \\ T_1 &= T \quad (5) \end{aligned}$$

$$R_N = R_1 + \frac{T_1^2 R_{N-1}}{1 - R_1 R_{N-1}}$$

$$R_{N-1} = R_1 + \frac{T_1^2 R_{N-2}}{1 - R_1 R_{N-2}}$$

$$\vdots$$

$$R_3 = R_1 + \frac{T_1^2 R_2}{1 - R_1 R_2}$$

$$R_2 = R_1 + \frac{T_1^2 R_1}{1 - R_1 R_1}$$

$$R_1 = R$$

Puede demostrarse que, para el caso de reflexión y transmisión difusa en las mallas, los parámetros T y R en las ecs. (5) y (6) representan respectivamente la transmitancia hemisférica y la reflectancia hemisférica de una malla. Estos parámetros se definen en forma semejante a la reflectividad hemisférica de un material⁽³⁾.

En la Fig. 2 se indican las múltiples reflexiones de la radiación transmitida a la región j desde la fuente de radiación UV. I_E^+ representa la intensidad de radiación incidente sobre la ventana de entrada al reactor. R_{j+v} y T_{j+v} indican la reflectancia y transmitancia de un conjunto de j mallas y una ventana.

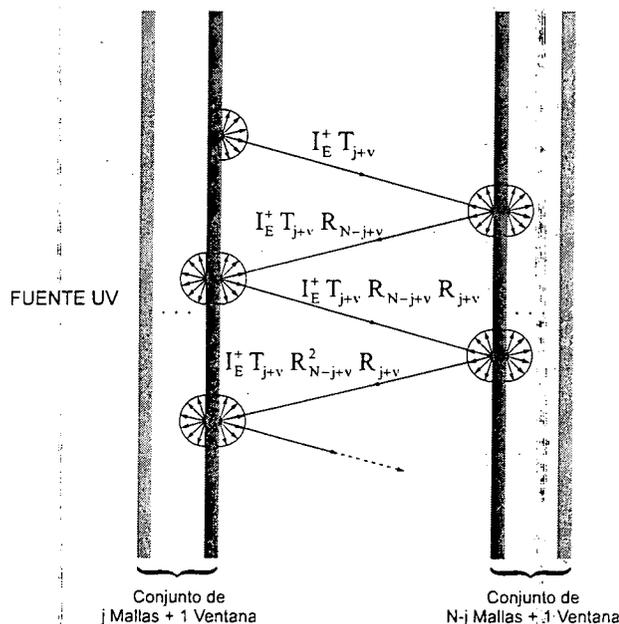


Figura 2. Reflexiones múltiples de la radiación en la región j del reactor.

Los coeficientes T_{j+v} , R_{j+v} se encuentran vinculados a las transmitancias y reflectancias hemisféricas de las ventanas T_v , R_v y a las transmitancias y reflectancias T_j , R_j definidas en las ecs. (5) y (6) a través de las siguientes ecuaciones

$$T_{j+v} = \frac{T_j T_v}{1 - R_v R_j} \quad (7)$$

$$R_{j+v} = R_j + \frac{T_j^2 R_v}{1 - R_v R_j} \quad (8)$$

Parámetros del modelo

Los parámetros requeridos por el modelo son las transmitancias y reflectancias hemisféricas de las mallas y ventanas de entrada / salida del reactor. En las Figs. 3 y 4 se observan los resultados de transmitancia y reflectancia direccional-hemisférica de una malla sin y con recubrimiento de TiO_2 , bajo incidencia normal, en función de la longitud de onda en el rango 290 nm-390 nm. Las determinaciones han sido realizadas en un espectrofotómetro Cary 17 con el accesorio Model 1711 (Diffuse Reflectance Accessory), que permite efectuar mediciones de reflectancia y transmitancia difusa y total. El recubrimiento de TiO_2 (Degussa P25) se realiza mediante una técnica de inmovilización de TiO_2 sobre un soporte inerte del tipo de las conocidas como "previously made titania powder" (PMTP)⁽⁴⁾; para este trabajo se utilizó la técnica propuesta por Brezová et al.⁽⁵⁾

Para computar la radiación incidente sobre la ventana de entrada del reactor, se utilizó la distribución espectral de potencia de una lámpara de luz negra TLD 18 W/08. Esta fuente de UV emite radiación significativa entre 320 nm-390 nm., con un pico en 350 nm.

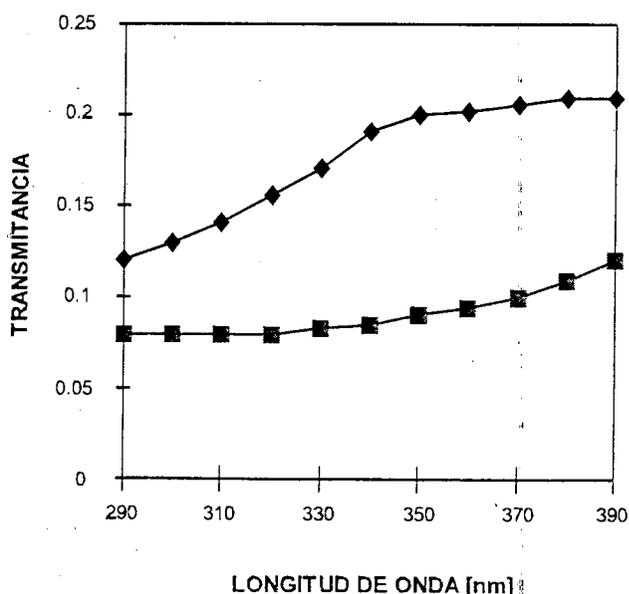


Figura 3. Transmitancia direccional-hemisférica de una malla. Sin recubrimiento de TiO_2 (\blacklozenge), con recubrimiento de TiO_2 (\blacksquare).

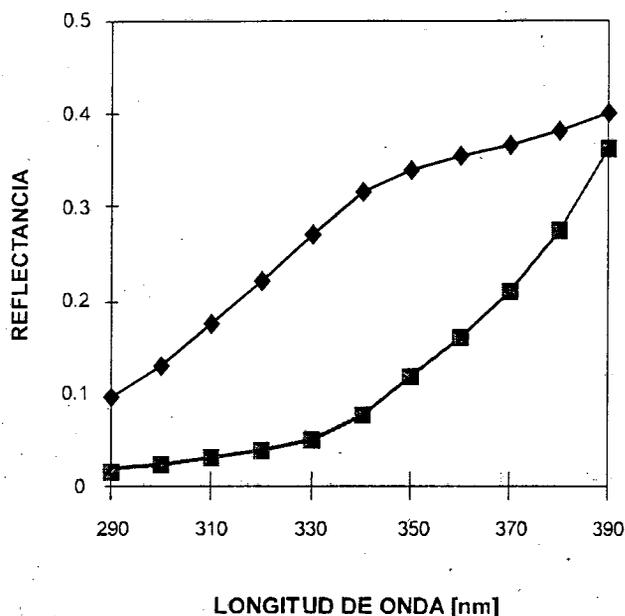


Figura 4. Reflectancia direccional-hemisférica de una malla. Sin recubrimiento de TiO₂ (◆), con recubrimiento de TiO₂ (■).

III. RESULTADOS.

En las Figs. 5 y 6 se muestran los resultados del modelo para $\langle G_j^- \rangle$, $\langle G_j^+ \rangle$ y $\langle G_j \rangle$ (adimensionalizados con la radiación incidente sobre la ventana de entrada al reactor), considerando un reactor de cuatro mallas sin y con recubrimiento de TiO₂ e irradiado a través de una única ventana.

Las Figs. 7 y 8 muestran los resultados del modelo empleando los mismos parámetros en un reactor de cuatro mallas, pero irradiado bilateralmente con la misma fuente.

Se observa que para irradiación de uno y ambos lados, la radiación incidente total sufre una brusca disminución en la región posterior a la primer malla con respecto a la caída en la ventana debido a la gran transmitancia del vidrio de la ventana y la importante absorbancia de la malla. Para el caso indicado en la Fig. 6, la radiación incidente total se ha reducido en la región $j=1$ a un valor menor al 10% de la incidente sobre la ventana.

Como es de esperar en el caso de irradiación bilateral, los resultados para la radiación incidente total son simétricos respecto a un plano ubicado en el centro del reactor. Asimismo, la irradiación bilateral contribuye en cierta medida a generar un perfil de la radiación incidente total más uniforme.

El modelo resulta de utilidad para estimar el número máximo de mallas necesarias para evitar una disminución relativa importante del campo de radiación en el centro del reactor.

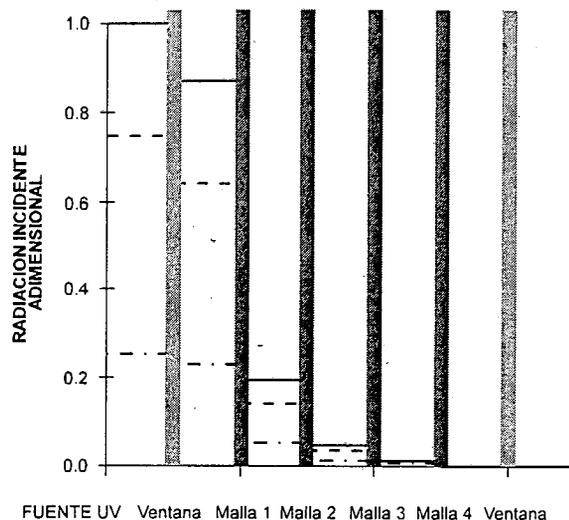


Figura 5. Radiación incidente adimensional $\langle G_j^- \rangle$ (· · · ·), $\langle G_j^+ \rangle$ (- - -) y $\langle G_j \rangle$ (—) con irradiación lateral única para mallas sin recubrimiento de TiO₂.

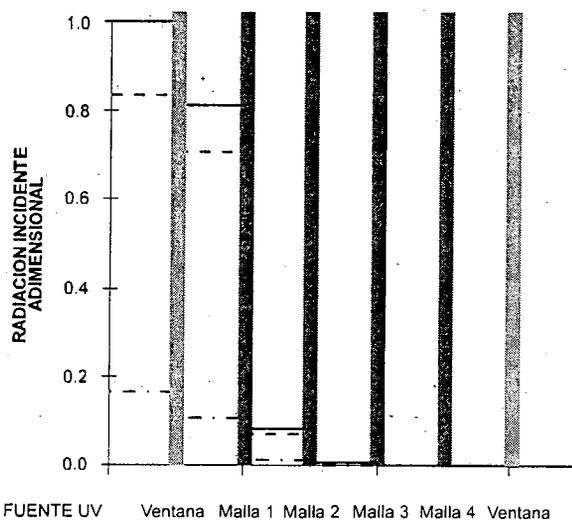


Figura 6. Radiación incidente adimensional $\langle G_j^- \rangle$ (· · · ·), $\langle G_j^+ \rangle$ (- - -) y $\langle G_j \rangle$ (—) con irradiación lateral única para mallas con recubrimiento de TiO₂.

Cabe acotar que los resultados para la radiación incidente en las Figs. 5, 6, 7 y 8 han sido integrados en el rango de longitudes de onda en que se produce la emisión de la lámpara de radiación UV utilizada.

Los resultados presentados del modelo desarrollado deberán ser contrastados con la determinación experimental del campo de radiación en el dispositivo de mallas y ventanas investigado.

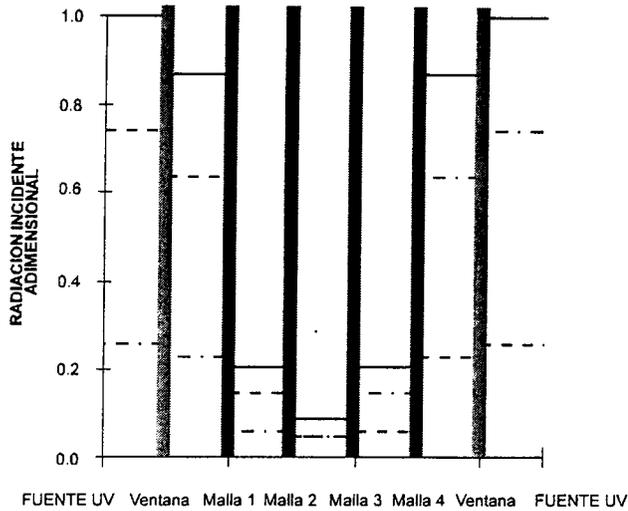


Figura 7. Radiación incidente adimensional $\langle G_j^- \rangle$ (· · · ·), $\langle G_j^+ \rangle$ (- - -) y $\langle G_j \rangle$ (—) con irradiación bilateral para mallas sin recubrimiento de TiO_2 .

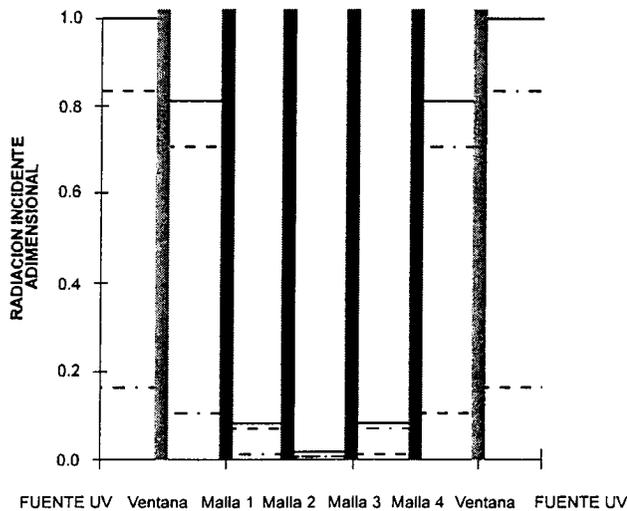


Figura 8. Radiación incidente adimensional $\langle G_j^- \rangle$ (· · · ·), $\langle G_j^+ \rangle$ (- - -) y $\langle G_j \rangle$ (—) con irradiación bilateral para mallas con recubrimiento de TiO_2 .

IV. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un modelo del campo de radiación en un reactor fotocatalítico de TiO_2 inmovilizado sobre mallas de vidrio. Este modelo conduce a un tratamiento más riguroso de este tipo de sistemas que el usual (empírico o semiempírico). Los parámetros relevantes: la reflectancia (R) y la transmitancia (T) de una malla, son determinados experimentalmente para su incorporación al modelo de radiación desarrollado.

Los resultados obtenidos para la variación de la radiación incidente a lo largo del reactor permiten, dado que la radiación incidente es la propiedad de interés para la reacción fotocatalítica, determinar el número adecuado de mallas para evitar la presencia de una zona inactiva en el reactor al irradiar por un único lado. Finalmente, los resultados también indican la conveniencia de una irradiación bilateral para la obtención de un perfil de radiación incidente lo más uniforme posible.

Como próxima etapa se plantea la verificación experimental del modelo del campo de radiación y el posterior análisis teórico y experimental de una reacción de degradación fotocatalítica de un contaminante orgánico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Universidad Nacional del Litoral UNL (CAI+D 017/116 y 120), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET y al Programa de Modernización Tecnológica SECyT - CONICET (PID 022) por el apoyo económico brindado, como asimismo a la Ing. Claudia Romani por su asistencia técnica.

REFERENCIAS

- 1 - Cassano A.E., C.A. Martin, R.J. Brandi and O.M. Alfano, Ind. Eng. Chem. Res., **34**, 2155 (1995).
- 2 - Esterkin C.R., O.M. Alfano and H.A. Irazoqui, Lat. Am. Appl. Res., **28**, 151 (1998).
- 3 - Siegel R. and J.R. Howell, Thermal Radiation Heat Transfer, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1992).
- 4 - Pozzo R. L., M.A. Baltanás and A.E. Cassano, Catalysis Today, **39**, 219 (1997).
- 5- Brezová V., A. Blazková, M. Brezňan, P.Kottás and M.Ceppan, Collect. Czech. Chem. Commun., **60**, 788 (1995).