

REACTOR FOTOCATALÍTICO ANULAR CON TiO_2 EN SUSPENSION ACUOSA: RESULTADOS TEORICOS Y EXPERIMENTALES DE LA DEGRADACIÓN DE TRICLOROETILENO

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL RESULTS OF TRICHLOROETHYLENE DEGRADATION IN AN ANNULAR PHOTOCATALYTIC REACTOR WITH AQUEOUS TiO_2 SUSPENSIONS

R.L. Romero, O.M. Alfano, A.E. Cassano

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

Se estudia la foto-degradación del contaminante tricloroetileno (TCE), en un sistema heterogéneo constituido por una suspensión acuosa de partículas del catalizador TiO_2 (Aldrich). Para ello se emplea un reactor anular de planta piloto con la fuente de radiación UV montada sobre su eje. La operación es de tipo discontinuo con reciclo (recirculación del fluido entre el reactor y el tanque de almacenamiento). Utilizando el balance de materia en el sistema completo, es posible predecir teóricamente la evolución temporal de la concentración de TCE en el tanque de almacenamiento "batch" con reciclo. Para ello se modela el reactor anular suponiendo diferentes comportamientos: i) reactor mezcla perfecta, ii) reactor laminar en estado estacionario y iii) reactor laminar en estado transiente. Se varían las concentraciones iniciales de TCE entre 15 y 70 ppm, modificándose la cantidad de TiO_2 entre 0.25 y 1.00 g L⁻¹. Se comparan los resultados de los tres modelos planteados, y se verifica que el caso iii es el que produce las predicciones más aceptables de los valores experimentales de concentración final de TCE.

Palabras claves: Fotocatálisis; Reactor anular; Tricloroetileno; Modelado; Radiación UV.

The photodegradation of trichloroethylene (TCE), a well-known contaminant, is studied in a heterogeneous system of an aqueous suspension of TiO_2 catalyst particles (Aldrich). A pilot plant annular reactor with the UV radiation source on its axis is used. The operation is a discontinuous recycled type (recirculation of the fluid between the reactor and the storage tank). Performing the mass balance on the entire system, the time dependence of the TCE concentration in the batch recycle tank can be predicted. The annular reactor is modelled assuming the following behaviours: i) perfectly mixed reactor, ii) steady state laminar flow reactor, and iii) transient state laminar flow reactor. The initial TCE concentration varies between 15 and 70 ppm, and the TiO_2 ones between 0.25 and 1.00 g L⁻¹. The results for the three models are compared and the iii case is the one that gives the better prediction for the experimental data of the final TCE concentration.

Keywords: Photocatalysis; Annular reactor; Trichloroethylene; Modelling; UV radiation.

I. INTRODUCCIÓN

El uso del TiO_2 como catalizador para producir la fotólisis de contaminantes, inducida por luz, ha recibido un interés creciente. La catálisis mediante TiO_2 "iluminado" es el resultado de la interacción de los electrones y los agujeros, generados en el semiconductor fotoactivado, con el medio que lo rodea. Se forman pares electrones-agujeros en la partícula sólida que se pueden recombinar o participar en reacciones redox que producen como resultado la descomposición de los contaminantes.

En contraste con la profusión de literatura referida al aspecto químico de estas reacciones, no ocurre lo mismo con las aristas ingenieriles de tales procesos. En consecuencia los métodos de diseño son poco numerosos.

Cuando se utiliza luz artificial junto a un reactor de flujo continuo la geometría cilíndrica de un reactor anular es probablemente la más simple y eficiente de las configuraciones existentes. En tales sistemas el conocimiento del campo radiante, es decir la intensidad específica de energía radiante en cada punto espacial y para todas las direcciones posibles [$I(\underline{x}, \underline{\Omega})$], resulta esencial puesto que es la absorción del catalizador la que posibilita las reacciones de degradación. En un proceso

fotocatalítico la velocidad de la etapa de reacción correspondiente a la activación del semiconductor, para producir electrones y agujeros, se puede escribir siempre en términos del rendimiento cuántico primario (Φ^{inc}) y de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA). En general el campo de radiación absorbido es independiente de la extensión de la reacción y por ello tal velocidad es una función de la concentración del catalizador empleado y no de alguna propiedad del reactor. En un trabajo previo se desarrolló un modelo del campo de radiación en un sistema anular, junto con la validación experimental de sus predicciones [1].

El presente trabajo se propone desarrollar un modelo para describir el comportamiento de un reactor de lecho suspendido cilíndrico de sección anular empleado para producir la degradación fotocatalítica de tricloroetileno (TCE) en fase acuosa.

II. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El modelado se lleva a cabo con los parámetros correspondientes a un diseño preliminar de un pequeño reactor de planta piloto. El sistema reaccionante está contenido en una sección anular cilíndrica que rodea a una lámpara tubular que actúa como fuente de radiación

(Fig. 1). La misma emite, en forma superficial, principalmente en el rango ultravioleta y visible. La pared interna del reactor de vidrio borosilicato no permite el ingreso de la radiación por debajo de los 295 nm y el TiO₂ –Aldrich casi no absorbe por sobre 380 nm (Tabla 1).

Por el espacio anular circula una suspensión acuosa de TCE (en concentraciones ≤ 70 ppm) que contiene una distribución uniforme de partículas sólidas de TiO₂ [Aldrich (99% Anatase), en concentraciones $\leq 1.0 \times 10^{-3}$ g cm⁻³].

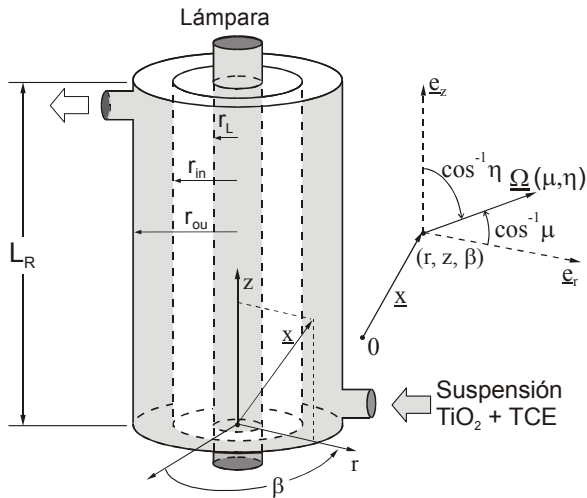


Fig. 1: Fotorreactor anular

La fase fluida se asume transparente a la radiación en el rango de longitudes de onda mencionado.

El dispositivo experimental completo consiste en un reactor anular con la fuente de radiación UV montada

sobre su eje; el reactor está rodeado a su vez por una camisa que contiene agua de refrigeración (Fig. 2). La operación es de lazo cerrado, tipo discontinua en reciclo (recirculación del fluido entre el reactor y el tanque de almacenamiento). La bomba de tipo centrífuga provee un alto caudal de recirculación que asegura un buen mezclado. El sistema reaccionante asegura los siguientes requisitos: (i) muy buena reproducibilidad en las condiciones de irradiación, (ii) muy buen mezclado en todo el reciclo, y (iii) conversión diferencial en el reactor por paso.

Tabla 1 : Parámetros del sistema lámpara – reactor

SISTEMA	PARAMETRO	VALOR
Reactor anular	r_{in}	3 cm
Paredes de vidrio	r_{ou}	4 cm
	L_R	70 cm
Espacio anular externo	r_{in}	4.25 cm
	r_{ou}	4.95 cm
Sistema de reciclo Batch	$V_T = V_{Tk} + V_R$	12500 cm ³
	Q	9957 cm ³ min ⁻¹
Lámpara Philips TL/09	Potencia nominal	80 W
	Longitud de arco (L_L)	150 cm
	Radio fuente (r_l)	1.9 cm
	Emisión	Superficial y difusa
	Potencia fotoquímica	5.9×10^{-3} einst. s ⁻¹
	Rango de emisión	310 nm - 445 nm

Se efectúa un by-pass para mejorar la agitación ya provista por la recirculación. Esto permite regular el caudal en caso de ser necesario. El intercambiador de calor mantiene aproximadamente constante la temperatura. Una tela negra se coloca entre la lámpara y el reactor mientras ambos alcanzan condiciones estables de operación (temperatura, caudal, velocidad, energía,

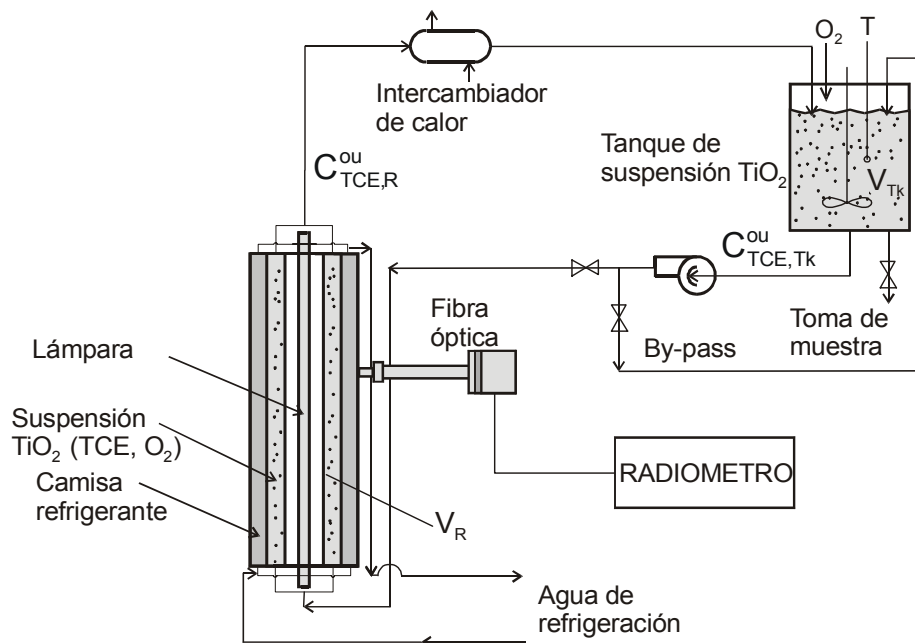


Fig. 2 Esquema del dispositivo experimental

etc.). Las tuberías del reactor son de vidrio borosilicato para evitar la adsorción del contaminante orgánico TCE.

Experimentalmente se hace el seguimiento temporal de la concentración de TCE en el tanque de almacenamiento del sistema $C_{TCE,Tk}^{ou}$. Esta descomposición del TCE en solución acuosa de bajas concentraciones, se realiza usando: (i) concentración de O_2 por encima de la demanda estequiométrica, (ii) partículas suspendidas de TiO_2 -Aldrich, y (iii) radiación policromática UV.

III. BALANCES DE MATERIA

Para la predicción teórica de la evolución temporal de la concentración del TCE en el tanque de almacenamiento del sistema, se plantean los balances de materia separados tanto para dicho tanque como para el reactor anular.

El tanque trabaja en condiciones no estacionarias y perfectamente agitado, por lo tanto el balance de materia para la especie a seguir ($i = TCE$) esta dado por:

$$\varepsilon_L \frac{dC_{i,Tk}^{ou}}{dt} = \frac{Q}{V_{Tk}} \left[\langle C_{i,Tk}^{in}(\underline{x}, t) \rangle_{A_{Tk}^{in}} - C_{i,Tk}^{ou}(t) \right] \quad (1)$$

$$C_{i,Tk}^{ou}(t=0) = C_i^0 \quad (2)$$

La corriente que ingresa al tanque proviene del reactor. Para conocer su concentración se debe plantear el balance en este último, considerando un modelo pseudohomogéneo bidimensional, flujo laminar y en estado no estacionario:

$$\varepsilon_L D_{i,mix} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial C_{i,R}(r, z, t)}{\partial r} \right] - \varepsilon_L v_z(r) \frac{\partial C_{i,R}(r, z, t)}{\partial z} + v_i a_v \mathfrak{R}_{het}(r, z, t) = \varepsilon_L \frac{\partial C_{i,R}(r, z, t)}{\partial t} \quad (3)$$

$$C_{i,R}(r, z=0, t) = C_{i,Tk}^{ou}(t); C_{i,R}(r, z, t=0) = C_{i,R}^0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_{i,R}}{\partial r}(r=r_{in}, z, t) = 0; \frac{\partial C_{i,R}}{\partial r}(r=r_{ou}, z, t) = 0$$

A los efectos comparativos se consideran también los resultados teóricos que se obtienen suponiendo el reactor previo en estado estacionario.

Finalmente, se propone además considerar la posibilidad de modelar al reactor como mezcla perfecta. En estas condiciones el balance de materia en todo el sistema está dado por [2]:

$$\varepsilon_L \frac{dC_{i,Tk}^{ou}(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_{Tk}} a_v \langle v_i \mathfrak{R}_{het}(\underline{x}, t) \rangle_{a_v V_R} \quad (5)$$

$$C_{i,Tk}^{ou}(t=0) = C_i^0 \quad (6)$$

La velocidad de reacción está dada por [3]:

$$v_i \mathfrak{R}_{het}(\underline{x}, t) a_v = -Sg(C_{m,cat})^{1/2} \alpha \left(\int_{\lambda} e_{\lambda}^a(\underline{x}, t, C_{m,cat}) d\lambda \right)^{1/2} \times \frac{\alpha_3 C_i(\underline{x}, t)}{1 + \alpha_3 C_i(\underline{x}, t)} \quad (7)$$

La LVRPA (e_{λ}^a) se la obtiene a partir del balance de energía radiante, para luz monocromática, y a lo largo de una dada dirección de propagación $\underline{\Omega}$, en el recinto anular [1]:

$$\nabla \cdot [\underline{\Omega} I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}, t)] + \kappa_{\lambda}(\underline{x}, t) I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}, t) + \sigma_{\lambda}(\underline{x}, t) I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}, t) = \frac{\sigma_{\lambda}(\underline{x}, t)}{4\pi} \times \int_{\Omega'=4\pi} p_{\lambda}(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}', t) d\Omega' \quad (8)$$

La ec. (8) se debe resolver junto con las condiciones de contorno, que corresponden a la radiación entrante por las superficies limitantes del espacio de reacción:

$$I_{\lambda}(r, 0, \mu, \eta > 0, t) = I_{\lambda}(r, L_R, \mu, \eta < 0, t) = 0$$

$$I_{\lambda}(r_{ou}, z, \mu < 0, \eta, t) = I_{\lambda,Rf}(r_{ou}, z, \mu < 0, \eta, t) \quad (9)$$

$$I_{\lambda}(r_{in}, z, \mu > 0, \eta, t) = Y_{\lambda,r_{in}} I_{\lambda,Lp}(r_{in}, z, \mu > 0, \eta, t) + Y_{\lambda,r_{in}}^2 I_{\lambda,bs}(r_{in}, z, \mu < 0, \eta, t) + I_{\lambda,Rf}(r_{in}, z, \mu > 0, \eta, t)$$

donde se incorpora: (i) el modelo de emisión de la lámpara (fuente tridimensional con emisión superficial y estacionaria), (ii) el “back-scattering” (bs) debido a la dispersión que presenta el sistema en r_{in} y (iii) la reflexión (Rf) en las paredes internas vidriadas del sistema [1].

Con respecto al catalizador de TiO_2 -Aldrich, tanto los coeficientes κ_{λ} y σ_{λ} , como la función de fase [$p_{\lambda}(\Omega' \rightarrow \Omega)$] fueron medidos recientemente [4]. A partir del campo de intensidades es posible obtener el valor de la LVRPA mediante:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \kappa_{\lambda} \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda}(\underline{x}, t, \underline{\Omega}) d\Omega \quad (10)$$

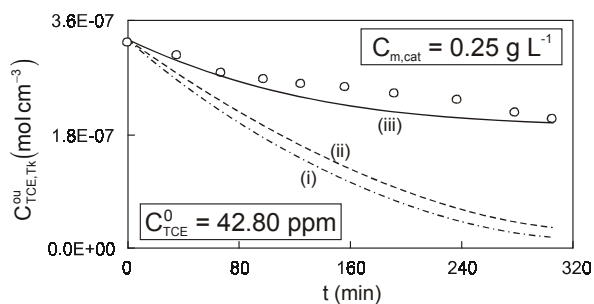
IV. RESULTADOS

Degradación de TCE

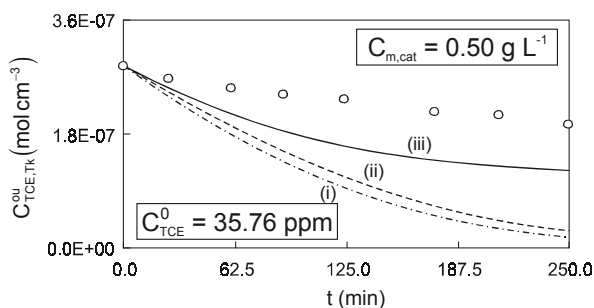
Primeramente se resuelve el balance de materia en el sistema bajo estudio con el propósito de predecir teóricamente $C_{TCE,Tk}^{ou}(t)$. Para ello se resuelven numéricamente las ecuaciones presentadas previamente las cuales, en grado de complejidad creciente, asumen al reactor como tanque agitado perfecto (i), luego como reactor laminar en estado estacionario (ii) y finalmente suponiendo este último en estado transiente (iii). Las predicciones teóricas resultantes, se las compara con los resultados experimentales obtenidos empleando tres diferentes cargas del catalizador ($C_{m,cat} = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, 0.50 g L^{-1} y 1.0 g L^{-1}) y tres diferentes concentraciones iniciales de TCE ($\leq 70 \text{ ppm}$). En la Fig. 3 se observa que el modelo que considera al reactor como laminar transiente (iii) es el que más se acerca a los valores experimentales. Existe un notable acuerdo en la Fig. 3(a) y errores en el rango -38 % al -6 % en la Fig. 3(b).

Ensuciamiento

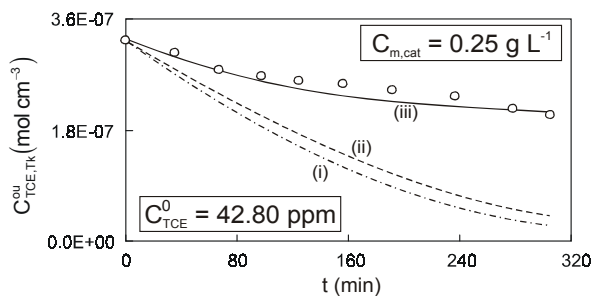
Durante las corridas experimentales se produce ensuciamiento en las paredes del reactor como consecuencia de la deposición continua del catalizador



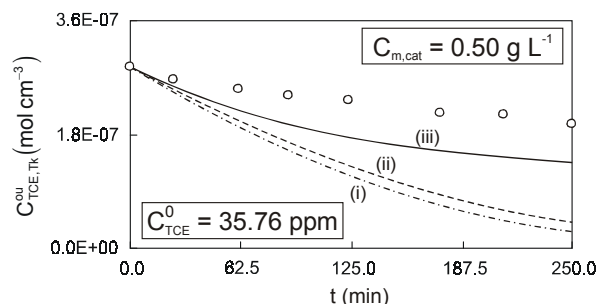
(a)



(b)

Fig. 3 Valores experimentales (O) y predicciones teóricas de $C_{TCE,TK}^{ou}$ 

(a)



(b)

Fig. 4 Valores experimentales (O) y predicciones teóricas de $C_{TCE,TK}^{ou}$

Aldrich. La misma altera la LVRPA en el reactor por cambio en la condición de contorno del balance de energía radiante (ec. 9). Mediante mediciones realizadas con una fibra óptica a lo largo de la coordenada axial (Fig. 2) es posible obtener un perfil de "transmitancias" del ensuciamiento, las cuales se incorporan al modelo del campo radiante. Dichas mediciones experimentales "puntuales" del campo radiante se realizan mediante un radiómetro (IL 1700 de International Light) y un sensor (SED005). Al mismo se le acopla un filtro de banda (WBS 320) con pico en 350 nm y una fibra óptica de cuarzo (FF02500 de International Light, de cuarzo de 2 mm de diámetro y 500 mm de longitud).

La Fig. 4 muestra los resultados que se obtienen cuando en los modelos considerados se incorpora, en la predicción de la LVRPA, el ensuciamiento en las paredes del reactor. Se observa un mayor acuerdo con los valores experimentales, con errores absolutos $\leq 7\%$ [Fig. 4(a)] y $\leq 30\%$ [Fig. 4(b)].

En general las predicciones teóricas están por debajo de los valores experimentales. Ello se debe a que, a medida que transcurre el tiempo de corrida experimental, las partículas de TiO_2 se aglomeran, produciéndose una disminución notable en la extinción ($\kappa_\lambda^* + \sigma_\lambda^*$) de la suspensión. Actualmente se está desarrollando un modelo que tenga en cuenta dicha variación en la predicción de la e_λ^a .

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por el apoyo brindado. También agradecen a la Ing. Claudia Romani por su asistencia técnica.

REFERENCIAS

1. Romero, R.L., Alfano, O.M. y Cassano, A.E., Radiation Field in an Annular Slurry Photocatalytic Reactor. 2. Model and Experiments, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 2479-2488 (2003).
2. Cabrera, M.I., Negro, A.C., Alfano, O.M. y Cassano, A.E., Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack. II. Kinetics of the Decomposition of Trichloroethylene using Titanium Dioxide, *J. Catal.*, **172**, 380-390 (1997).
3. Brandi, R.J., Rintoul, G., Alfano, O.M. y Cassano, A.E., Photocatalytic Reactors. Reaction Kinetics in a Flat Solar Simulator, *Catal Today*, **76**, 161-175 (2002).
4. Satuf, M.L., Brandi, R.J., Cassano, A.E. y Alfano, O.M., Experimental Method to Evaluate the Optical Properties of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 6643-6649 (2005).