

UNA APROXIMACIÓN PROBABILÍSTICA AL MODELADO DE LA MÁXIMA ABSORCIÓN DE RADIACIÓN EN REACTORES FOTOCATALÍTICOS

A. Brucato y L. Rizzuti [†]; C. R. Esterkin, O. M. Alfano y A. E. Cassano ^{††}

[†]Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali (DICPM)
Università degli Studi di Palermo - Vialle delle Scienze - 90128 Palermo - Italia
e-mail : *brucato@vx.cuc.unipa.it*

^{††}Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC (UNL-CONICET)
Güemes 3450 - (3000) Santa Fe - Argentina
e-mail : *alfano@fotorea.arcride.edu.ar*

El creciente interés en las reacciones fotocatalíticas heterogéneas, dada su importante aplicación a sistemas destinados a la degradación de compuestos orgánicos contaminantes, ha conducido al estudio del campo radiante en reactores fotocatalíticos. Las partículas de catalizador, TiO₂ en sus distintas variedades, se encuentran usualmente suspendidas en una fase fluida y son activadas mediante la absorción de fotones correspondientes al rango UV. En este trabajo se modela la máxima absorción de radiación para sistemas heterogéneos sólido-fluido a partir de argumentos probabilísticos. El modelo involucra el conocimiento de parámetros accesibles como el diámetro de las partículas de catalizador, su densidad y concentración másica. Se obtienen expresiones generales del campo de radiación en cada punto del reactor para los casos de sistemas sin y con efecto estérico entre partículas. Los resultados indican que para aquellos sistemas en donde el hold-up de partículas toma valores significativos, es recomendable tener en cuenta aquellas expresiones que incluyen el efecto estérico entre partículas.

The increasing interest in photocatalytic heterogeneous reactors, due to their important use in degradation of organic contaminants, has led to the study of the radiation field in photocatalytic reactors. The catalyst particles, TiO₂ in different varieties, are usually suspended in a fluid phase and are activated by photon absorption within the UV range. In this work, a modelling of the maximum absorption of radiation by solid-fluid heterogeneous systems is accomplished by means of probabilistic arguments. The model involves the knowledge of accessible parameters such as the catalyst particles diameter, its density and mass concentration. General expressions for the radiation field at each point of the reactor are obtained for the cases of systems without and with the presence of a steric effect among particles. Results show that for systems where the particles hold-up is significant, the use of those expressions that include the steric effect is recommended.

I. INTRODUCCIÓN

El modelado de reactores fotoquímicos agrega a las dificultades usuales encontradas en los casos de reactores químicos convencionales, las complicaciones vinculadas a la necesidad del conocimiento del campo de radiación del cual depende la velocidad de reacción. En el caso de reactores fotoquímicos heterogéneos el medio participativo consiste en partículas sólidas en donde la absorción y scattering de la radiación se produce independientemente de la presencia de los reactivos y productos, que son frecuentemente transparentes a la misma. Esto significa que el campo de radiación no se encuentra acoplado al campo de concentraciones de las especies presentes, lo que conduce a una gran simplificación de la tarea de modelado⁽¹⁾. Es necesario entonces contar con una solución numérica de la Ecuación de Transferencia de Radiación (RTE) que resulta ser complicada de obtener debido a la naturaleza integro-diferencial de la RTE^(1,2). El empleo de la RTE en sistemas heterogéneos sólido-fluido lleva implícita la posibilidad de suponer al sistema real como un pseudo-homogéneo⁽³⁾. Esta afirmación se encuentra directamente vinculada a la relación entre las dimensiones de las partículas, las dimensiones características del sistema heterogéneo y la longitud de penetración de la radiación. Esto conduce a la imposibilidad de aplicar la RTE para

sistemas fotocatalíticos heterogéneos en donde las dimensiones de las partículas sean significativas⁽⁴⁾.

La aplicación de los procesos fotocatalíticos a la degradación de contaminantes orgánicos, requiere contar con herramientas confiables para el diseño de reactores fotocatalíticos industriales. Es así que resulta importante el desarrollo de modelos aproximados del campo radiante, que reteniendo los factores fundamentales que determinan su distribución en los fotorreactores, den lugar a soluciones analíticas simples de manejar. Desde un punto de vista ingenieril, resulta deseable la posibilidad de contar con ecuaciones sencillas aunque aproximadas. El papel de estas ecuaciones es el de permitir una comprensión física clara del rol que juegan los parámetros relevantes en el proceso.

El trabajo aquí desarrollado se refiere a la generación de un modelo simplificado del campo radiante para el caso de una geometría simple e irradiación paralela del sistema heterogéneo en donde, como primera etapa, la radiación es totalmente absorbida por las partículas del fotocatalizador. En dos trabajos realizados previamente, a partir de argumentos de distintas características, se han generado modelos simples para la descripción del campo radiante en fotorreactores heterogéneos con partículas sólidas de reflectividad igual a cero⁽⁵⁾ y distinta de cero⁽⁶⁾. Este trabajo constituye una extensión del primero de estos modelos incluyendo un efecto estérico entre partículas.

II. DESARROLLO DEL MODELO

Hipótesis de trabajo

- Validez de la óptica geométrica.
- Distribución al azar de partículas en el interior del reactor.
- Ventana de entrada de la radiación al reactor, irradiada uniformemente en forma perpendicular.
- La radiación que es interceptada por las partículas es enteramente absorbida.
- El fluido no absorbe radiación.
- No hay emisión de radiación por parte del sistema heterogéneo.

Sistema heterogéneo sólido-fluido con ausencia de efecto estérico

Consideremos un volumen de control $V = A L$ en el cual hay contenidas N_p partículas y asociemos con cada partícula un plano de forma tal que intersecta a la partícula correspondiente a través de su máxima sección geométrica a_p .

En cualquier instante podemos enumerar estos planos partiendo de la pared delantera del reactor y finalizando en la pared trasera del mismo; esto es, π_1 representa el plano correspondiente a la partícula más próxima a la pared delantera del reactor, π_2 a la segunda y finalmente π_{N_p} corresponderá a la partícula más próxima a la pared trasera (Fig. 1).

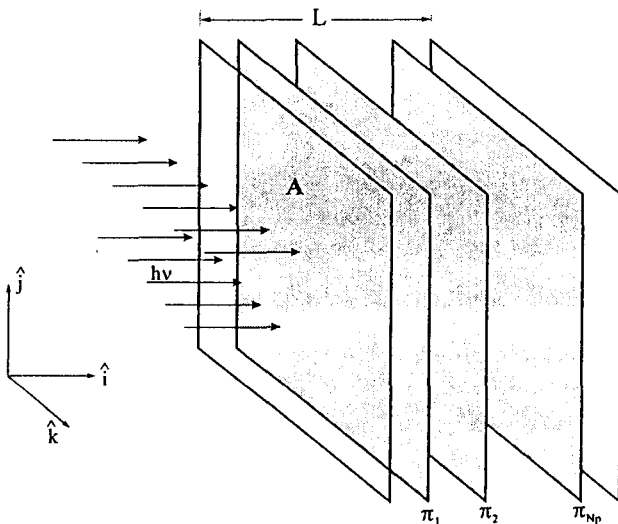


Figura 1. Planos asociados a las partículas dentro del volumen de control

Consideremos ahora un fotón que ingresa al reactor por la pared delantera. Debido a que para este caso no se tiene en cuenta la posible disminución del área accesible a cada partícula en su plano correspondiente debido al efecto estérico de las restantes partículas (esto equivale a decir que los planos se encuentran suficientemente espaciados entre sí y podría corresponder al caso de suspensiones diluidas), la probabilidad de supervivencia del fotón al plano π_1 (partícula 1) se expresa como

$$\text{prob}_{.1} = \left(1 - \frac{a_p}{A}\right) \quad (1)$$

donde a_p/A representa la probabilidad de que el fotón sea absorbido por la partícula 1. Con el mismo argumento la partícula 2 puede ocupar todas las posiciones de su plano asociado; esto es, no existe inhibición de área accesible para la segunda partícula debido a la primera y a las siguientes. La probabilidad de supervivencia al segundo plano, habiendo el fotón sobrevivido al primero, resulta entonces igual a la anterior. En consecuencia, la probabilidad de supervivencia al primer y segundo plano será

$$\text{prob}_{.2} = \left(1 - \frac{a_p}{A}\right) \left(1 - \frac{a_p}{A}\right) = \left(1 - \frac{a_p}{A}\right)^2 \quad (2)$$

A partir de las mismas argumentaciones, la probabilidad de cruzar un plano genérico i se expresa entonces como

$$\text{prob}_{.i} = \left(1 - \frac{a_p}{A}\right)^i \quad (3)$$

Finalmente, la probabilidad de que el fotón salga por la pared trasera ($x = L$), resulta

$$\text{prob}_{.N_p} = \left(1 - \frac{a_p}{A}\right)^{N_p} \quad (4)$$

Considerando la radiación incidente a la entrada (G_0 [$=$] einstein $s^{-1} m^{-2}$) y a la salida (G_L) del reactor, concluimos que

$$\frac{G_L}{G_0} = \left(1 - \frac{a_p}{A}\right)^{N_p} \quad (5)$$

Teniendo en cuenta que $a_p \ll A$

$$\ln \left(\frac{G_L}{G_0} \right) \cong -N_p \frac{a_p}{A} \quad (6)$$

Para el caso de partículas esféricas, de la ec. (6) se obtiene

$$\ln \left(\frac{G_L}{G_0} \right) = -n_p \pi \frac{D_p^2}{4} L = -\frac{L}{\lambda} \quad (7)$$

siendo D_p el diámetro de las partículas, n_p el número de partículas por unidad de volumen y

$$\lambda = \frac{1}{n_p a_p} = \frac{1}{n_p \left(\frac{\pi D_p^2}{4} \right)} = \frac{1}{\kappa_p} \quad (8)$$

Obsérvese que κ_p representa el coeficiente de absorción del medio heterogéneo con partículas esféricas de absortividad hemisférica igual a la unidad⁽³⁾, consistente con la hipótesis de que la radiación interceptada por las partículas es enteramente absorbida, y que λ es una longitud característica de penetración de la radiación.

Finalmente, resulta

$$G_L = G_0 \exp\left(-\frac{L}{\lambda}\right) \quad (9)$$

Es conveniente destacar que la ec. (9) puede obtenerse de la RTE para partículas esféricas opacas, en ausencia de scattering, absorción por el fluido y emisión por parte del sistema heterogéneo.

Sistema heterogéneo sólido-fluido con presencia de efecto estérico

Para este caso el área accesible A para cada partícula en su plano correspondiente, se ve disminuida por la presencia de otras que se encuentran próximas a la partícula en cuestión. En la Fig. 2 se representan distintas situaciones de área inhibida para la partícula i debido a una partícula genérica k , cuando ambas son esferas. Las líneas de trazo indican posibles ubicaciones de máxima aproximación de la partícula i a la k . La Fig. 2 (a) representa la situación de área inhibida máxima para la partícula i . La Fig. 2 (b) indica una situación intermedia y la Fig. 2 (c) corresponde a la situación de área inhibida nula.

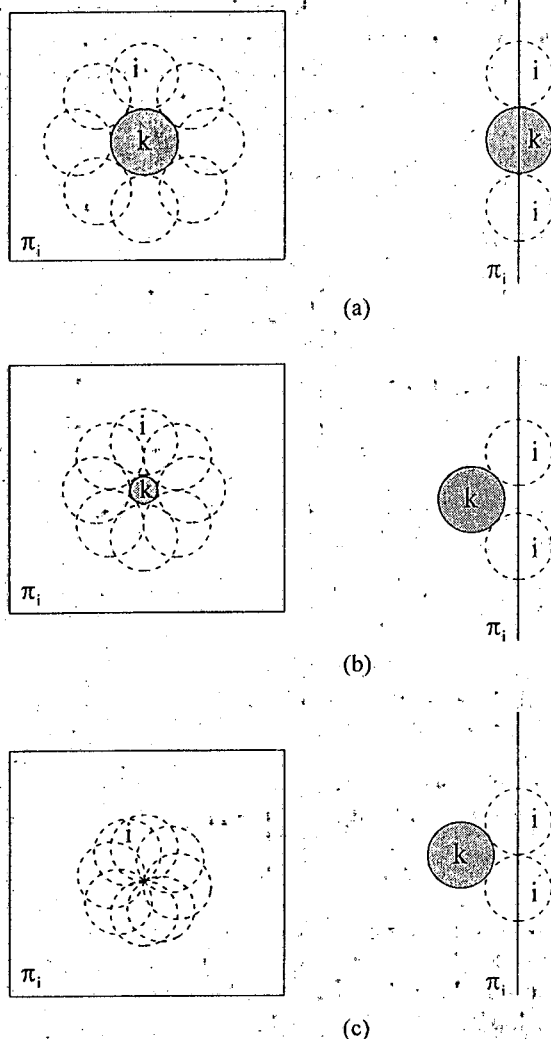


Figura 2. Inhibición de área accesible a la partícula i debido a una partícula genérica k .

Como consecuencia de la inhibición de área accesible para la partícula i , la ec. (3) puede extenderse para este caso bajo la forma

$$\text{prob}_i = \left(1 - \frac{a_p}{A - \sum_{k=1}^{N_p^*} a_{ik}} \right)^i \quad (10)$$

Debe notarse que el área accesible a la partícula i en su plano asociado π_i , que en el caso de sistemas en ausencia de efecto estérico era A , se encuentra disminuida en una cantidad dada por la sumatoria en la ec. (10). Cada uno de los términos de la sumatoria corresponde a un área inhibida promedio para la partícula i debido a otra partícula. La sumatoria en la ec. (10) se extiende hasta N_p^* términos correspondientes al número de partículas que producen inhibición de área accesible para la partícula i a un solo lado del plano π_i . La inhibición del área accesible para la partícula i se produce debido a la presencia de partículas ubicadas a ambos lados del plano π_i , pero, dado que la probable ubicación de partículas inhibitoras es simétrica respecto al plano, la sumatoria debe extenderse solo a las partículas de un único lado del mismo. Esto significa en definitiva que al haber considerado las partículas existentes a un solo lado, el agregado de las correspondientes al lado opuesto no incorporará área inhibida. Esta situación se muestra en las Figs. 3 (a) y 3 (b), en donde se indican con líneas de trazo dos posibles ubicaciones de la partícula i de máxima aproximación a las partículas inhibitoras k y l para una dada separación de éstas del plano π_i .

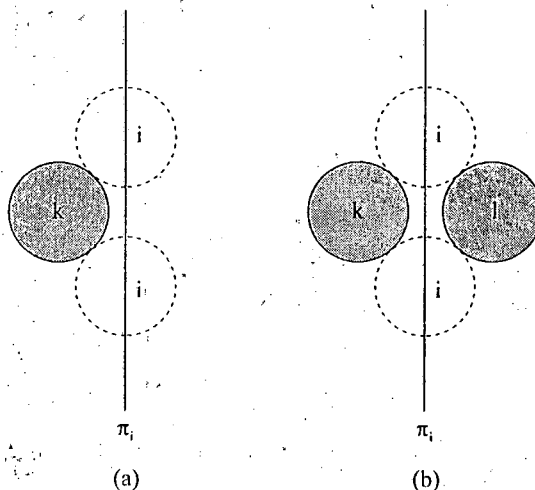


Figura 3. Inhibición de área accesible para la partícula i generada por (a) la partícula k , (b) las partículas k y l ubicadas simétricamente respecto al plano π_i .

Finalmente, partiendo de la ec. (10), la ec. (7) puede extenderse al caso de sistemas heterogéneos con presencia de efecto estérico como

$$\ln\left(\frac{G_L}{G_0}\right) = -\frac{\kappa_p L}{(1-0.78\epsilon_p)} = -\frac{L}{\lambda(1-0.78\epsilon_p)} \quad (11)$$

donde ϵ_p representa la fracción de volumen de partículas.

Por inspección de las ecs. (7) y (11) se puede definir una corrección de λ para este caso, como

$$\lambda_{\text{corr}} = \lambda(1-0.78\epsilon_p) \quad (12)$$

concluyendo entonces que

$$G_L = G_0 \exp\left(-\frac{L}{\lambda_{\text{corr}}}\right) \quad (13)$$

Como resulta razonable esperar, la ec. (13) es una ecuación general que incluye a la ec. (9) en el límite cuando $\epsilon_p \rightarrow 0$. Esta ecuación permite en realidad evaluar la radiación incidente en cada punto del reactor sustituyendo simplemente L por x .

En la Fig. 4 se observan los valores obtenidos empleando la ec. (13) para la radiación incidente relativa (G/G_0) en una suspensión acuosa de dióxido de Titanio a lo largo de un reactor de 1 cm de longitud, para distintas concentraciones máxicas C_p del catalizador. Se adopta un coeficiente de absorción específico $\kappa_p^* = 5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (valor aceptable para la mayoría de las marcas comerciales de dióxido de Titanio, en el rango de 300-340 $\text{nm}^{(7)}$) y una densidad de partículas $\rho_p = 3.8 \text{ g/cm}^3$. Las curvas son similares a las obtenidas al emplear la ec.(9) debido a los bajos valores de ϵ_p característicos de los reactores de lecho suspendido.

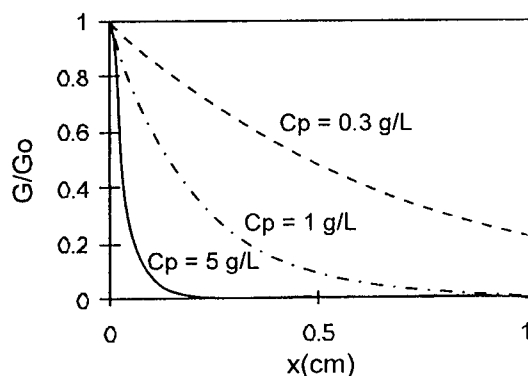


Figura 4, Radiación incidente relativa para distintas suspensiones acuosas de dióxido de titanio en función de la longitud del reactor

En la Fig. 5 se grafica, empleando la ec. (13), la radiación incidente relativa para distintos valores de ϵ_p , a lo largo de un reactor de 1 cm que contiene esferas de cuarzo de 1mm de diámetro recubiertas con una película de dióxido de titanio de $0.1 \mu\text{m}$ de espesor⁽⁸⁾. Se ha estimado un coeficiente de absorción específico de $\kappa_p^* = 4.3 \text{ cm}^2/\text{g}$ para este lecho de partículas. A modo de ejemplo, para un valor de $\epsilon_p = 0.15$ en el caso de utilizar el modelo sin efecto estérico(ec. (9)) en lugar del que lo incluye (ec.(13)), se obtiene a la salida del reactor un error en la radiación incidente del orden del 150% Estos

resultados indican la conveniencia del uso del modelo que tiene en cuenta el efecto estérico para sistemas heterogéneos con altos valores de hold-up.

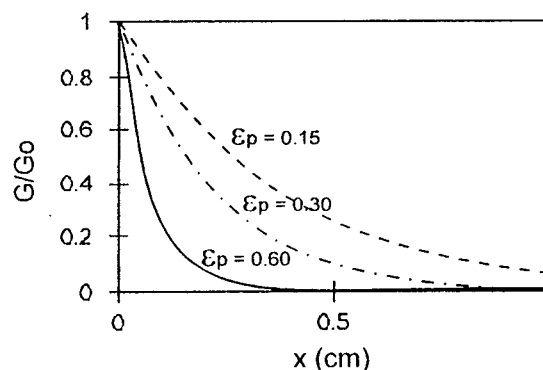


Figura 5. Radiación incidente relativa a lo largo de un reactor de esferas de cuarzo recubiertas con una película de dióxido de titanio.

III. CONCLUSIONES

Se ha generado un modelo simple para la predicción del campo de radiación en reactores fotocatalíticos heterogéneos, para el caso de una fase fluida completamente transparente y partículas opacas que absorben totalmente la radiación. Esto permite establecer un límite superior para la absorción de fotones en un fotorreactor real.

Una característica fundamental del modelo es su simplicidad, permitiendo visualizar la manera en que los parámetros físicos más importantes pueden afectar el comportamiento del reactor. En este sentido, el modelo indica la dependencia de la radiación incidente con el diámetro de partículas, su densidad y concentración máxica o hold-up.

Finalmente, el modelo que tiene en cuenta el efecto estérico entre partículas puede constituirse en una herramienta útil para el estudio de aquellos procesos fotocatalíticos en donde el hold-up de partículas toma valores importantes, como en el caso de reactores de lecho fluidizado o de lecho fijo.

REFERENCIAS

- 1 - Cassano A.E., C.A. Martin, R. Brandi and O.M. Alfano, Ind. Eng. Chem. Res., **34**, 2155 (1995).
- 2 - Rizzuti, L. and A. Bruccato, Recent Developments in Heterogeneous Photoreactors Modelling. Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 561 (1991).
- 3 - Esterkin C.R., O.M. Alfano and H.A. Irazoqui, Lat. Am. Appl. Res., en prensa.
- 4 - Pasquali M., F. Santarelli, J.F. Porter and P.L. Yue, AIChE J., **42**, 532 (1996).
- 5 - Bruccato A. and L. Rizzuti, (Part I) Ind. Eng. Chem. Res., aceptado para su publicación.
- 6 - Bruccato A. and L. Rizzuti, (Part II) Ind. Eng. Chem. Res., aceptado para su publicación.
- 7 - Cabrera, M.I., O.M. Alfano and A.E. Cassano, J. Phys. Chem., **100**, 20043 (1996).
- 8 - Raupp G.B., J.A. Nico, S. Annangi, R. Changrani and R. Annapragada, AIChE J., **43**, 792 (1997)