

PURIFICACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AIRE: INFLUENCIA DE LA HUMEDAD Y LA RADIACIÓN INCIDENTE SOBRE LA CINÉTICA DE REACCIÓN

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
alfano@ceride.gov.ar

En un trabajo reciente se inició el estudio de la cinética de degradación de tricloroetileno (TCE) en una corriente de aire. El aire contaminado con TCE ingresa a un reactor fotocatalítico constituido por un conjunto de mallas de vidrio paralelas con TiO_2 inmovilizado e irradiado bilateralmente con lámparas de radiación UV. Se propuso una expresión cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood obteniéndose una dependencia de orden uno con la concentración de TCE. Con el objeto de continuar con el análisis de las diferentes variables de operación que afectan a la velocidad de reacción, en este trabajo se presentan resultados bajo condiciones variables de humedad y de irradiación del reactor. Se detecta que para humedades relativas mayores al 40% la velocidad de reacción global disminuye apreciablemente, siendo esto consistente con el fenómeno de adsorción competitiva del TCE y el agua en los sitios activos del catalizador. Asimismo, los resultados bajo distintas condiciones de irradiación del reactor y de humedad relativa, permiten delimitar la región de control cinético y estimar los parámetros de la expresión cinética propuesta para la velocidad de reacción.

In a recent work we have initiated the study of the degradation of trichloroethylene (TCE) in an air stream. The polluted air enters into a photocatalytic reactor made-up of TiO_2 coated parallel fiber meshes bilaterally irradiated by UV lamps. A Langmuir-Hinshelwood type kinetic expression was proposed and a first order TCE concentration dependence was obtained. Continuing with the analysis of the different operating variables which affect the reaction rate, in this work we show results under variable humidity and reactor irradiation conditions. We observe that for relative humidities greater than 40 %, the global reaction rate is remarkably diminished. These results resemble the competitive adsorption of TCE and water by the active sites of the catalyst. The results obtained under different humidity and irradiation conditions allow us to establish kinetic control operation conditions and enable the estimation of the kinetic parameters related to the proposed reaction rate kinetic expression.

I. INTRODUCCIÓN

El estudio de reactores fotocatalíticos ha generado un creciente interés debido a su aplicación en la degradación de compuestos orgánicos contaminantes del aire y del agua. En este trabajo se utiliza un reactor fotocatalítico de lecho fijo en donde el catalizador se encuentra inmovilizado en un soporte inerte constituido por un conjunto de mallas de vidrio paralelas. El cuerpo del reactor esta constituido por una caja de acrílico especial (Plexiglas) que permite alojar hasta seis mallas. Sus dimensiones son: espesor = 5 cm, ancho = 9 cm, y alto = 19 cm (direcciones \hat{i} , \hat{j} , \hat{k} respectivamente, Fig. 1). El sistema de iluminación puede irradiar el reactor por ambos lados a través de ventanas rectangulares de acrílico especial transparente al UV. Está constituido por dos cajas metálicas que permiten alojar y posicionar siete lámparas de luz negra Philips TL 4W/08 (F4T5/BLB).

El campo de radiación fue modelado previamente mediante la adaptación de una técnica del tipo "Ray-Tracing"^(1,2). Primero se llevó a cabo la determinación experimental de los parámetros ópticos de las mallas en el rango ultravioleta y luego se incorporó esta información al modelo de campo de radiación desarrollado.

Teniendo en cuenta las hipótesis del modelo^(1,2) y la técnica de "Ray-Tracing", se obtuvieron expresiones para el campo de radiación en cada región j entre mallas y entre mallas y ventanas a lo largo del reactor (Fig.1). La técnica mencionada considera las múltiples reflexiones, transmisiones y absorciones de la radiación en las mallas y ventanas del reactor.

En un trabajo posterior^(3,4), con el objeto de modelar la dependencia de la velocidad de degradación de tricloroetileno con la concentración de TCE en una corriente de aire, se propuso una expresión cinética tipo Langmuir-Hinshelwood. Esta expresión condujo a uno de sus casos límites que corresponde a una cinética de **primer orden con la concentración de tricloroetileno (TCE)**.

En el presente trabajo se determinan las condiciones de operación del reactor bajo las cuales se realiza una estimación de aquellos parámetros que corresponden a una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, que incluye el efecto de la presencia de humedad y de la Radiación incidente en la degradación del TCE en aire. Fueron utilizadas cuatro mallas de fibra de vidrio en el interior del reactor recubiertas con dióxido de titanio fabricadas y

provistas gentilmente por la empresa *Enerzone Inc., Canadá.*

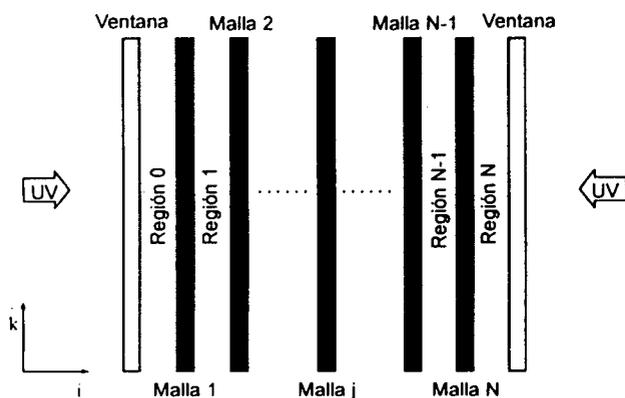


Fig. 1 Mallas y ventanas en el interior del reactor.

II. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental (Fig. 2) está compuesto por tres líneas de gases de alimentación. Todas poseen caudalímetros que permiten controlar el caudal necesario en cada corrida. La primera contiene una cantidad determinada (400 mg/m^3) de TCE en aire calidad

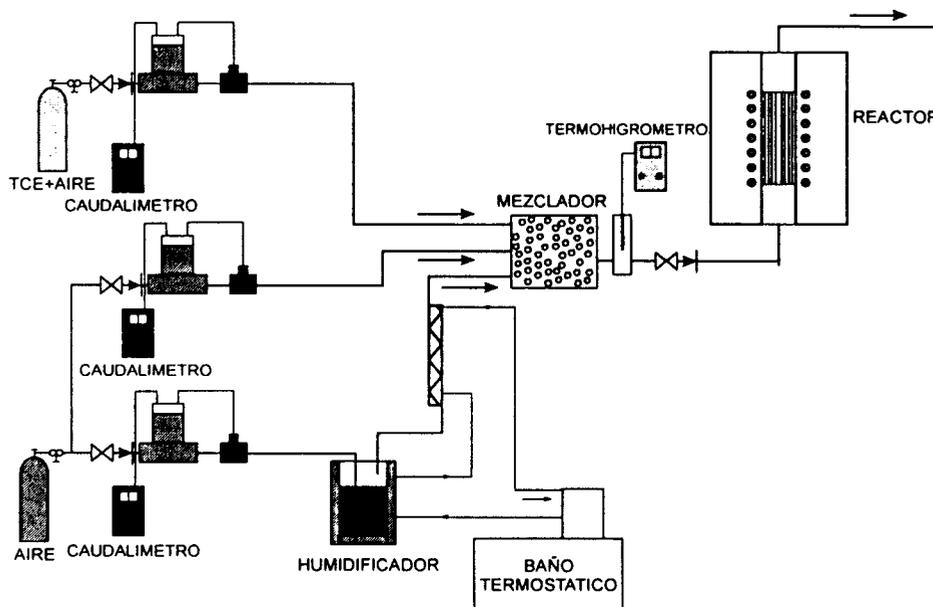


Fig. 2 Esquema del dispositivo experimental

cromatográfica. La segunda y tercera línea contienen aire de idéntica calidad. La segunda corriente lleva solo aire seco mientras que la tercera pasa por un sistema de burbujeo en agua a 20°C , controlada por un baño termostático, que la satura de humedad. Modificando la relación entre caudales resulta posible variar la humedad de la corriente gaseosa que ingresa al reactor. La humedad relativa de la corriente resultante se mide con un termohigrómetro. Se toman muestras del efluente del reactor y se analizan por cromatografía gaseosa hasta alcanzar el estado estacionario.

III. MODELO DEL REACTOR

A partir del balance de materia para el TCE en cada región j del reactor bajo las siguientes hipótesis: (i)

control cinético, (ii) expresión cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood que contiene la dependencia con la concentración de agua (C_w), con el TCE (C_j) y con la radiación incidente (G_j^T), se obtiene:

$$v \frac{dC_j}{dz} = -a_v \varepsilon \frac{k (G_j^T)^n K C_j}{1 + K C_j + K_w C_w} \quad j = 0, \dots, 4 \quad (1)$$

donde ε indica la fracción de área de fibras en cada malla (cociente entre el área de fibras y el área total), v representa la velocidad del fluido (dirección \hat{k}) en las regiones j (Fig. 1) y a_v es el área de mallas por unidad de volumen del reactor.

El término $K_w C_w$ en el denominador de la expresión cinética tiene en cuenta el efecto de inhibición de la oxidación fotocatalítica en presencia de cantidades significativas de vapor de agua que compite con el TCE por los sitios activos del catalizador^(5,6).

Resultados previos^(3,4) indicaron una dependencia de orden 1 con la concentración de TCE. En consecuencia, la ec. (1) se transforma en:

$$v \frac{dC_j}{dz} = -a_v \varepsilon \frac{k K (G_j^T)^n C_j}{1 + K_w C_w} \quad j = 0, \dots, 4 \quad (2)$$

IV. CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL REACTOR BAJO CONTROL CINÉTICO

La estimación de parámetros en la expresión cinética de la ec.(2) requiere la identificación de las condiciones de operación bajo las cuales se establece el control cinético del proceso. Se realizaron corridas experimentales variando la humedad relativa (HR) y el nivel de irradiación UV bilateral sobre las ventanas del reactor, para una dada concentración de alimentación del

reactor C_{TCE}^0 y para distintos caudales Q . La Figura 3 muestra la variación de la velocidad de reacción global^(3,4) (R_{TCE}) con el caudal para las HR mencionadas. Se observa que para $Q=3000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ las corridas realizadas con $40\% \leq HR \leq 100\%$ se encuentran bajo condiciones de control cinético.

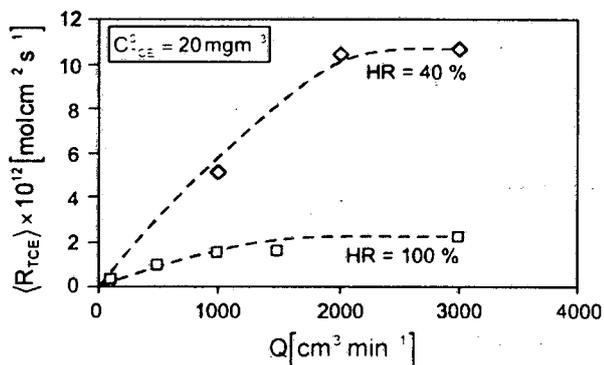


Fig. 3 Variación de $\langle R_{TCE} \rangle$ con el caudal Q

La Figura 4 indica la variación de la velocidad de reacción global con la humedad relativa de la corriente gaseosa para valores de HR=40, 60, 85 y 100 % bajo irradiación atenuada al 12%. Se observa que la $\langle R_{TCE} \rangle$ disminuye con el aumento de la HR debido al efecto competitivo del agua sobre los sitios activos del dióxido de Titanio, fenómeno verificado por otros autores^(5,6).

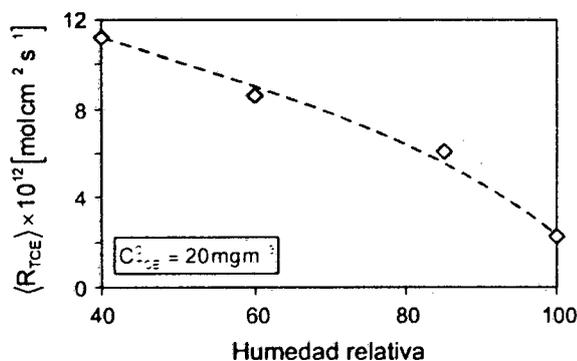


Fig. 4 Variación de la $\langle R_{TCE} \rangle$ con la humedad relativa

Por otra parte se realizaron corridas experimentales bajo diferentes condiciones de irradiación bilateral del reactor, a C_{TCE}^0 y HR fijas, mediante la utilización de filtros de radiación UV especialmente contruidos para este estudio. Los mismos fueron fabricados con una placa de material fotográfico AGFA Alliance Recording HNM, una película utilizada para impresiones gráficas. El material base es poliéster de 0.1 mm de espesor.

Los filtros fueron diseñados de acuerdo a las necesidades experimentales, utilizando un software comercial que permitió darles la opacidad necesaria. Una muestra del material utilizado en los filtros fue irradiada mediante la fuente UV durante un tiempo varias veces superior al promedio de una corrida experimental, y no se verificó variación en su transmitancia espectral ni degradación del material. La transmitancia de los filtros se determinó directamente colocando una muestra de los mismos en el portamuestras de un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 40. La Figura 5 muestra la

transmitancia espectral de los filtros superpuesta con la emisión espectral relativa de las lámparas TL 4W/08 que constituyen la fuente de radiación UV.

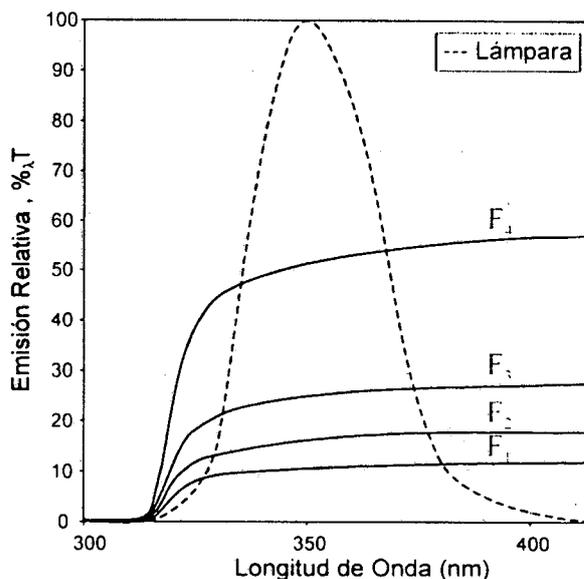


Fig. 5 Transmitancia espectral de filtros y emisión relativa de la fuente.

La Figura 6 muestra la variación de la velocidad de reacción global $\langle R_{TCE} \rangle$ con la irradiación del reactor expresada como transmitancia porcentual T de los filtros, donde

$$T = \frac{\int G_{\lambda} T_{\lambda} d\lambda}{\int G_{\lambda} d\lambda} \quad (3)$$

siendo G_{λ} la radiación espectral incidente de las lámparas^(1,2).

Las corridas se realizaron bajo condiciones de caudal Q , concentración de alimentación C_{TCE}^0 y humedad relativa HR fijas. Se utilizaron los filtros F_1 , F_2 , F_3 y F_4 e irradiación plena de la fuente (100 %). La región correspondiente a la meseta de la gráfica indica la presencia de resistencias difusivas, por lo cual para realizar la estimación paramétrica se trabajó en la región correspondiente a filtros con $T_{\lambda} \leq F_3$ donde se establece el control cinético del proceso de degradación del TCE.

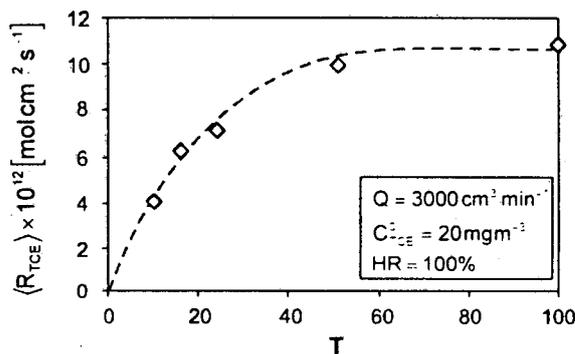


Fig. 6 Variación de $\langle R_{TCE} \rangle$ con la irradiación del reactor

V. ESTIMACIÓN PARAMÉTRICA

La Tabla 1 indica los resultados de la estimación paramétrica. El valor $\alpha=0.96$ es consistente con el orden aproximadamente 1 obtenido por otros autores bajo condiciones similares de irradiación⁽⁷⁾.

Tabla 1 – Parámetros cinéticos estimados

Parámetro	Valor	Unidades
α	0.96	
kK	2.4×10^6	$\text{m s}^{-1} [\text{Einstein}^{-1} \text{s m}^2]^{0.96}$
K_w	1.0×10^{-3}	$\text{m}^3 \text{mg}^{-1}$

La Figura 7 presenta las concentraciones teóricas y experimentales a la salida del reactor para las distintas condiciones de irradiación, bajo condiciones de $C_{\text{TCE}}^0 = 20 \text{ mg m}^{-3}$ y HR = 100%. El máximo error corresponde a un 16.8%.

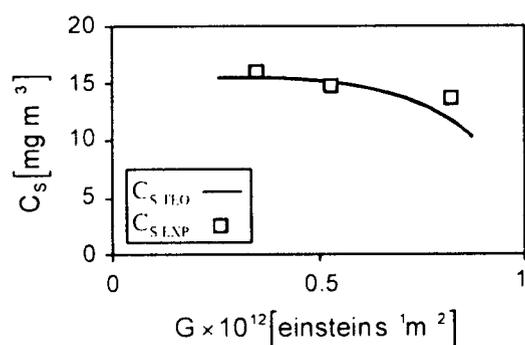


Fig. 7 Variación de la Concentración de TCE a la salida del reactor con la irradiación del reactor

Finalmente, la Figura 8 indica los resultados teóricos y experimentales de concentración a la salida del reactor para distintas humedades relativas en la corriente gaseosa, bajo condiciones de irradiación atenuada al 12% y $C_{\text{TCE}}^0=20 \text{ mg m}^{-3}$. En este estudio, se observa un error máximo del 18.6%. Si bien la caída de velocidad de reacción resulta significativa entre 60 y 85 % de HR (Fig. 4); debido a que la concentración de alimentación para este último dato es menor de 20 mg/m^3 , no se observa en el gráfico de la Figura 8, una variación apreciable en la concentración de salida.

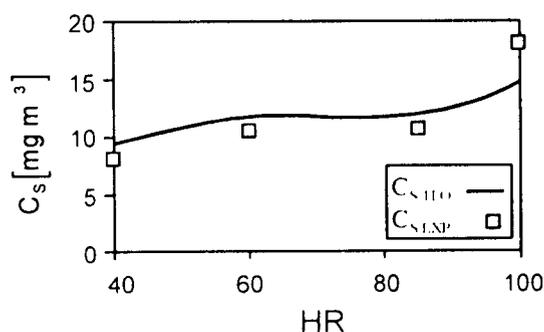


Fig. 8 Variación de la Concentración de TCE a la salida del reactor con la humedad relativa

CONCLUSIONES

- ✓ Se propone un modelo para la velocidad de degradación de tricloroetileno (TCE) en una corriente de aire en un reactor fotocatalítico de lecho fijo. En un trabajo previo se verificó para la velocidad de reacción una dependencia de orden 1 con la concentración de TCE.
- ✓ El modelo incluye una dependencia de la velocidad de reacción con la radiación incidente en cada región del reactor. Asimismo se establece una dependencia con la concentración de agua en la corriente gaseosa, con el objeto de introducir el efecto inhibitor debido a la competencia del agua y el TCE por los sitios activos del catalizador
- ✓ Este efecto inhibitor detectado por otros autores se observa también en este caso al realizar corridas experimentales bajo condiciones variables de humedad en la corriente gaseosa que ingresa al reactor.
- ✓ Finalmente, se determinan las condiciones de operación para las cuales el reactor opera bajo régimen de control cinético y se estiman los parámetros de la expresión cinética propuesta.

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 económico brindado. También agradecen a la empresa Paolini S.A.I.C. por la provista del acrílico para el reactor, a la empresa Enerzone Inc. (22 Pleger Street, London, ON, N57 2B5, Canadá) por el suministro de las mallas recubiertas con TiO_2 y a la Ing. Claudia Romani por su asistencia técnica.

REFERENCIAS

- 1- C.R. Esterkin, A.C. Negro, O.M. Alfano y A.E. Cassano, Proceedings of the 6th International Conference on TiO_2 Photocatalytic Purification of Water and Air, junio 25-29, 2001, Ontario, Canadá, pp. 78-82.
- 2- C.R. Esterkin, A.C. Negro, O.M. Alfano and A.E. Cassano, *AIChE J.*, **48**(4), 832 (2002).
- 3- C.R. Esterkin, A.C. Negro, O.M. Alfano y A.E. Cassano, *Anales AFA*, **14**, 311 (2002)
- 4- C.R. Esterkin, A.C. Negro, O.M. Alfano y A.E. Cassano, Proceedings of the 3rd International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, mayo 18-22, 2003, Goslar, Alemania, pp. 867-872.
- 5- L.A. Dibble and G.B. Raupp, *Catal. Lett.*, **4**, 345 (1990).
- 6- G.B. Raupp, J.A. Nico, S. Annangi, R. Changrani and R. Annapragada, *AIChE J.*, **43**(3), 792 (1997).
- 7- S.B. Kim and S.C. Hong, *Appl. Catal. B: Environ.* **35**, 305 (2002).