

REACTOR FOTOCATALÍTICO CON TiO_2 INMOVILIZADO SOBRE MALLAS DE VIDRIO: VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO DE CAMPO DE RADIACIÓN

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@arcride.edu.ar

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 un trabajo previo se modeló el campo de radiación en un reactor constituido por un catalizador de TiO_2 inmovilizado sobre mallas de vidrio paralelas, irradiadas lateralmente mediante un conjunto de lámparas de radiación UV. Para ello se utilizó una técnica de "trazado de rayos", obteniéndose como resultado la radiación incidente en cada región entre mallas. En este trabajo se verificó experimentalmente el modelo de campo de radiación desarrollado. Se realizaron mediciones de flujo de radiación sobre la ventana trasera del reactor, utilizando un radiómetro de UV. El sistema fue irradiado a través de una única cara y con distintos números de mallas en el interior del mismo. Los datos experimentales obtenidos como lecturas de intensidades de corriente en el radiómetro fueron contrastados con corrientes calculadas a partir de las predicciones teóricas. Los resultados confirman un buen acuerdo entre los datos experimentales y aquéllos que predice el modelo de campo de radiación, siendo el error máximo igual a 8.3 %.

The study of photocatalytic reactors is of great interest due to their application in degrading organic pollutants in air and water. In a previous paper the modelling of the radiation field of a reactor made up of TiO_2 coated parallel glass fiber meshes laterally irradiated by a set of UV lamps was accomplished. A "Ray-Tracing" technique was used and the incident radiation in each region between meshes was obtained. In this work we proceed to the experimental verification of the radiation field model. Radiative flux measurements at the rear reactor window with unilateral irradiation and different numbers of meshes were made with a UV radiometer. The experimental data, obtained as current intensities at the radiometer were compared to those calculated by theoretical predictions. The results assert a good accordance between experimental data and those predicted by the radiation field model, the maximum error being 8.3 %.

I. INTRODUCCIÓN

En un trabajo previo⁽¹⁾ se modeló el campo de radiación en un reactor fotocatalítico con TiO_2 inmovilizado sobre mallas de vidrio. Para el modelado se asumieron las siguientes hipótesis: (i) Validez de la óptica geométrica. (ii) Las mallas se disponen en forma paralela entre sí y cada una de ellas constituye un entramado que absorbe la radiación proveniente de todas direcciones, y la refleja y transmite en forma difusa. (iii) Las regiones entre mallas se encuentran ocupadas por un fluido no participativo (transmitancia = 1). (iv) Los cambios más importantes en el campo de radiación pueden ser aproximados mediante un modelo unidimensional a lo largo del reactor.

Se realizó la adaptación de una técnica del tipo "trazado de rayos"⁽²⁾, que tiene en cuenta las múltiples reflexiones, transmisiones y absorciones de la radiación en las mallas y ventanas del reactor. Asimismo, se llevó a cabo la determinación experimental de los parámetros ópticos de las mallas recubiertas con TiO_2 en el rango ultravioleta, con el fin de su incorporación al modelo de radiación desarrollado. El recubrimiento de TiO_2 (Degussa P25) se realizó mediante una técnica de inmovilización de TiO_2 sobre un soporte inerte del tipo de las conocidas como "previously made titania powder" (PMTTP)⁽³⁾; para este trabajo se utilizó la técnica propuesta por Brezová et al.⁽⁴⁾ Los resultados permitieron predecir el campo de radiación en las diferentes regiones entre mallas y constituyen el paso previo a la incorporación de la

reacción de fotodegradación de un contaminante específico. En un trabajo posterior⁽⁵⁾ se demostró que la propiedad de interés para describir la etapa de activación fotocatalítica es la radiación incidente G . Ésta permite evaluar la velocidad de iniciación del proceso de degradación del contaminante de interés. La radiación incidente puede considerarse constituida por dos contribuciones aditivas asociadas con direcciones de la radiación "hacia adelante" (G^+) y "hacia atrás" (G^-). En la figura 1 se representa un reactor de dos mallas y la radiación incidente sobre las mismas.

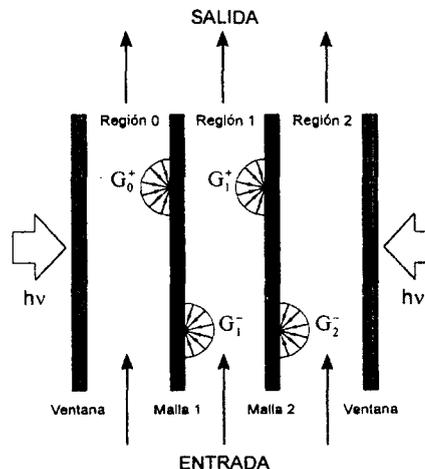


Figura 1. Radiación Incidente en cada malla

La figura 2 muestra los resultados obtenidos a partir del modelo para G^+ , G^- y G , adimensionalizados con la radiación incidente total en la ventana delantera del reactor, para un reactor de cuatro mallas irradiado a través de una única ventana. La figura 3 muestra los resultados para un reactor irradiado bilateralmente.

En este trabajo se llevó a cabo la verificación experimental del campo de radiación, empleando un reactor fotocatalítico que puede operar con un número variable de mallas y con irradiación lateral o bilateral. Para ello, se utilizó un radiómetro de UV que mide el flujo de radiación en el reactor irradiado a través de una única ventana y con hasta tres mallas recubiertas con TiO_2 .

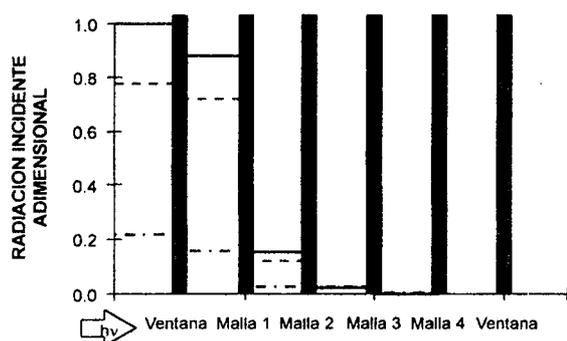


Figura 2. Radiación Incidente en un reactor irradiado por una ventana. G (—); G^+ (---); G^- (···)

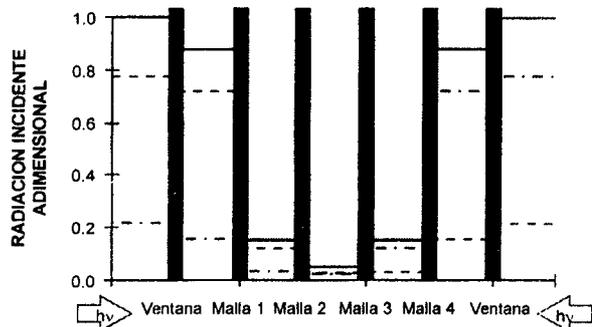


Figura 3. Radiación Incidente en un reactor irradiado bilateralmente. G (—); G^+ (---); G^- (···)

II. REACTOR EXPERIMENTAL

Con el objeto de verificar el modelo de campo de radiación, se construyó un reactor fotocatalítico constituido por una caja de acrílico que puede alojar hasta seis mallas (fig. 4). El sistema de iluminación puede irradiar el reactor por ambos lados a través de ventanas rectangulares de un acrílico especial transparente al UV, y está constituido por dos cajas metálicas que permiten alojar y posicionar seis lámparas de luz negra (Philips TL 4W/08 - F4T5/BLB). Las lámparas se encuentran uniformemente distribuidas en el espacio de iluminación. Las condiciones de operación y encendido de cada una de ellas pueden ser controladas desde un panel exterior.

Las cajas pueden ser rebatidas para instalar sobre la ventana del reactor el sensor de un radiómetro UV (Research Radiometer IL 1700 - detector SED 005 -

filtro WBS 320 # 16789 - difusor W # 7698) (fig. 5). El detector puede ser ubicado sobre la superficie de la ventana del reactor y resulta posible desplazarlo distancias predeterminadas sobre la misma.

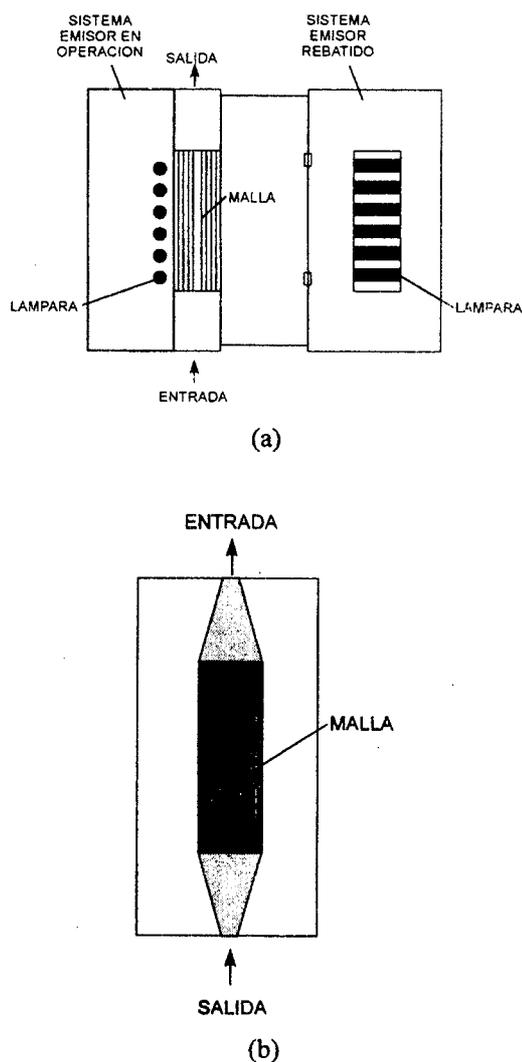


Figura 4. Representación esquemática del sistema emisor y el reactor. (a) vista lateral, (b) vista frontal

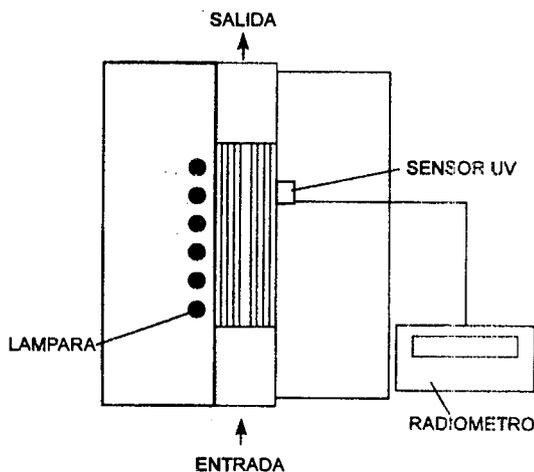


Figura 5. Representación esquemática del reactor de lecho fijo y el radiómetro UV

III. VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO DE CAMPO DE RADIACIÓN

Con el objeto de verificar el modelo de campo de radiación se realizan mediciones en una grilla de quince posiciones. La calibración adecuada del sensor permite determinar los flujos de radiación como intensidades de corriente registradas en el radiómetro. Las mediciones se realizan sobre un solo lado del reactor (fig. 5) para las siguientes condiciones de operación:

- Sin el reactor, en posiciones correspondientes a la ventana de salida, de frente a la fuente de radiación.
- Con el reactor sin mallas catalíticas en las mismas posiciones, para conocer el efecto producido por la presencia de ambas ventanas.
- En idénticas posiciones con una, dos y tres mallas catalíticas respectivamente en el interior del reactor.

El método consiste en comparar las corrientes en el radiómetro con las calculadas a partir de las predicciones teóricas del modelo. Este procedimiento requiere el cálculo del flujo de radiación teórico a la salida del reactor. Para ello, resulta necesario conocer el flujo espectral de radiación que ingresa al reactor ($q_{0\lambda}^+$). Este valor se calculará a partir de mediciones de la intensidad de corriente proveniente de las lámparas UV (sin el reactor).

Teniendo en cuenta que en la región comprendida entre las lámparas UV y la ventana de entrada al reactor no existe absorción ni dispersión de la radiación, la intensidad espectral de radiación con direcciones "hacia adelante"⁽¹⁾ ($I_{0\lambda}^+$) sobre la ventana del reactor debida a cada lámpara es proporcional a su distribución espectral de potencia (P_λ). De esto resulta

$$\frac{I_{0\lambda}^+}{I_0^+} = \frac{P_\lambda}{\int P_\lambda d\lambda} \quad (1)$$

donde

$$I_0^+ = \int I_{0\lambda}^+ d\lambda \quad (2)$$

Teniendo en cuenta que

$$P_\lambda = P_p \epsilon_\lambda \quad (3)$$

siendo P_p la potencia asociada con el pico de emisión de 350 nm de una lámpara y ϵ_λ la distribución espectral de potencia normalizada con la potencia en el pico, resulta

$$\frac{I_{0\lambda}^+}{I_0^+} = \frac{\epsilon_\lambda}{\int \epsilon_\lambda d\lambda} \quad (4)$$

De la definición del vector flujo de radiación⁽⁶⁾, el vector flujo espectral asociado con radiación proveniente de direcciones "hacia adelante" a la entrada del reactor correspondiente a una lámpara j resulta

$$q_{j0\lambda}^+ = \int I_{j0\lambda}^+ \hat{\Omega} d\Omega \quad (5)$$

donde $d\Omega$ indica un diferencial de ángulo sólido.

El flujo espectral que ingresa al detector debido a la lámpara j , teniendo en cuenta que las lámparas son idénticas, resulta

$$q_{j0\lambda}^+ = q_{j0\lambda}^+ \cdot \hat{n} = I_{0\lambda}^+ \left[\int \hat{\Omega} \cdot \hat{n} d\Omega \right] \quad (6)$$

En la ec. (6) \hat{n} representa el versor normal entrante a la superficie del detector y la integral depende del "ángulo sólido de visión" del detector determinado por su posición, la posición del eje de la lámpara, el radio y la longitud de la misma (fig. 6).

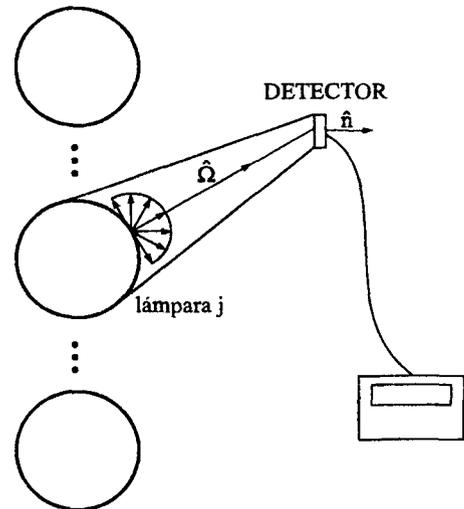


Figura 6. Ángulo de visión del detector. Vista lateral.

El flujo espectral que ingresa al detector debido a las N lámparas resulta entonces

$$q_{0\lambda}^+ = I_{0\lambda}^+ \sum_{j=1}^N \left[\int \hat{\Omega} \cdot \hat{n} d\Omega \right]_j \quad (7)$$

Integrando la ec. (7) para todo el rango de longitudes de onda se obtiene

$$q_0^+ = I_0^+ \sum_{j=1}^N \left[\int \hat{\Omega} \cdot \hat{n} d\Omega \right]_j \quad (8)$$

De las ecs. (4), (7) y (8) resulta

$$\frac{q_{0\lambda}^+}{q_0^+} = \frac{\epsilon_\lambda}{\int \epsilon_\lambda d\lambda} \quad (9)$$

Por otra parte, la corriente registrada en el radiómetro es debida a la contribución aditiva de los flujos espectrales que ingresan al detector, de forma tal que para la intensidad de corriente obtenida sin el reactor, resulta

$$i_{0,\text{exp}} = \int S_\lambda q_{0\lambda}^+ d\lambda \quad (10)$$

donde S_λ representa la sensibilidad espectral del radiómetro.

Teniendo en cuenta las ecs. (9) y (10) y convirtiendo las unidades a unidades características de fotoquímica⁽⁷⁾, se obtiene finalmente

$$q_{0\lambda}^+ = k i_{0,exp} \frac{\lambda \epsilon_{\lambda}}{S_p \int S_{r\lambda} \epsilon_{\lambda} d\lambda} \quad (11)$$

En la ec. (11) S_p representa la sensibilidad del radiómetro correspondiente al pico de 350 nm y $S_{r\lambda}$ la sensibilidad espectral relativa a S_p provistas por el fabricante, siendo k un factor que transforma vatios a mol de fotones.

Con el dato de $q_{0\lambda}^+$, obtenido a partir de $i_{0,exp}$, el modelo permite calcular los flujos espectrales $q_{\lambda,mod}^+$ a la salida del reactor para distintos números de mallas colocadas en su interior. Con éstos flujos es posible calcular intensidades de corriente correspondientes a las predicciones teóricas, que resultan

$$i_{mod} = \frac{S_p}{k} \int \frac{S_{r\lambda}}{\lambda} q_{\lambda,mod}^+ d\lambda \quad (12)$$

Es conveniente destacar que la ec.(12) no incorpora hipótesis adicionales a las relacionadas con el modelo de campo de radiación. Estas hipótesis se encuentran involucradas en el cálculo de $q_{\lambda,mod}^+$.

IV. RESULTADOS

En la tabla 1 se comparan los valores experimentales y las predicciones teóricas de intensidad de corriente. Los valores han sido adimensionalizados con el dato de $i_{0,exp}$. Los resultados corresponden al caso del detector ubicado en el centro de la ventana de salida del reactor, con el reactor vacío (0) y con un número variable de mallas en el interior del mismo (1, 2, 3). Se indican los errores de las predicciones teóricas respecto a los valores experimentales. El error máximo, que se produce para el caso de tres mallas en el interior del reactor, es de 8.3 %.

La tabla permite verificar también el efecto producido por el agregado de cada malla sobre el campo de radiación. Notar que después de la primer malla el flujo de radiación cae a un 13 % del valor original, después de la segunda a un 2 %, y después de la tercer malla es prácticamente despreciable. En consecuencia, el reactor experimental no debería operar con más de dos mallas para irradiación a través de una ventana, o más de cuatro mallas para irradiación bilateral.

Tabla 1. Corrientes relativas experimentales y teóricas

mallas	$i_{exp}/i_{0,exp}$	$i_{mod}/i_{0,exp}$	Error (%)
0	0.864	0.825	4.5
1	0.134	0.137	2.2
2	0.022	0.023	4.5
3	0.0036	0.0039	8.3

V. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes pueden resumirse en las siguientes:

- Se ha desarrollado un modelo del campo de radiación en un reactor fotocatalítico con TiO_2 inmovilizado sobre mallas de vidrio. El modelo involucra un tratamiento riguroso para este tipo de reactores de lecho fijo de pared catalítica.

- El modelo predice la radiación incidente para cada espacio entre mallas a lo largo del reactor. Este resultado permite calcular el número apropiado de mallas para evitar regiones fotoquímicamente inactivas en el interior del reactor.

- La metodología de verificación experimental permite comparar intensidades de corriente experimentales, determinadas con el radiómetro, con aquellas asociadas al modelo. Para evaluar las predicciones teóricas se recurre a los datos de distribución espectral normalizada de potencia provista por los fabricantes de las lámparas UV y a la sensibilidad espectral del radiómetro utilizado. No se incluyen en el cálculo de éstas intensidades de corriente hipótesis adicionales a las relacionadas con el modelo de campo de radiación.

- El buen acuerdo entre el campo de radiación que predice el modelo y los datos experimentales, permite encarar la próxima etapa incorporando la reacción de foto-oxidación de un contaminante específico en una corriente de aire.

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, como asimismo a la Ing. Claudia Romani por su asistencia técnica.

REFERENCIAS

- 1- Esterkin C.R., A.C. Negro, O.M. Alfano y A.E. Cassano, *Anales AFA*, **10**, 305 (1998).
- 2- Siegel R. and J.R. Howell, *Thermal Radiation Heat Transfer*, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1992)
- 3- Pozzo R. L., M.A. Baltanás and A.E. Cassano, *Catalysis Today*, **39**, 219 (1997).
- 4- Brezová V., A. Blazková, M. Brežňan, P.Kottás and M.Ceppan, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **60**, 788 (1995).
- 5- Esterkin C.R., A.C. Negro, O.M. Alfano y A.E. Cassano, *Anales AFA*, **11**, 251 (1999).
- 6- Özisik M.N, *Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection*, J. Willey & Sons (1973).
- 7- Brandi R.J., O.M. Alfano y A.E. Cassano, *Environ. Sci. Technol.*, **34** (12), 2631 (2000).