REACTOR FOTOCATALÍTICO DE LECHO FIJO: DEGRADACIÓN DE TRICLOROETILENO EN FASE GAS

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

La polución del aire y agua ha generado un creciente interés en el desarrollo de reactores fotocatalíticos con el objeto de lograr la degradación de contaminantes orgánicos. En un trabajo previo se modeló y verificó experimentalmente el campo de radiación en el interior de un reactor constituido por un conjunto de mallas de vidrio paralelas con TiO_2 inmovilizado, irradiadas bilateralmente mediante radiación UV. En este trabajo, se estudia la degradación de tricloroetileno (TCE) en una corriente de aire para distintas concentraciones de alimentación de contaminante, en condiciones de operación bajo las cuales el proceso se encuentra controlado cinéticamente. Se propone una expresión cinética tipo Langmuir-Hinshelwood estimándose los parámetros correspondientes. Los resultados permiten constatar que la expresión cinética convalida los datos experimentales de concentración de TCE a la salida del reactor para distintas concentraciones de TCE a la entrada del mismo.

Air and water pollution has generated an increasing interest on the development of photocatalytic reactors concerning the degradation of organic pollutants. In a previous paper, the modelling and experimental verification of the radiation field inside a reactor made up of TiO_2 coated parallel fiber meshes bilaterally UV irradiated was accomplished. In this work, we study the degradation of tricloroethylene (TCE) in an air stream for different values of feeding concentration of the pollutant, under operating conditions where kinetic control of the process is established. A Langmuir-Hinshelwood type kinetic expression is proposed and the kinetic parameters are esteemed. The results show a good agreement between the kinetic expression predictions and the experimental concentration of TCE data at the exit of the reactor, for different TCE feeding concentrations.

I. INTRODUCCIÓN

Los procesos fotocatalíticos se encuentran ampliamente difundidos dada su aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos en agua o aire. Para nuestro caso, en el cual se utiliza un reactor fotocatalítico de lecho fijo, el catalizador (dióxido de Titanio) se encuentra inmovilizado en un soporte inerte constituido por un conjunto de mallas de vidrio paralelas. La radiación UV ingresa al reactor a través de ventanas de acrílico especial. La irradiación del espacio de reacción puede realizarse por una o ambas ventanas del reactor (Fig. 1).

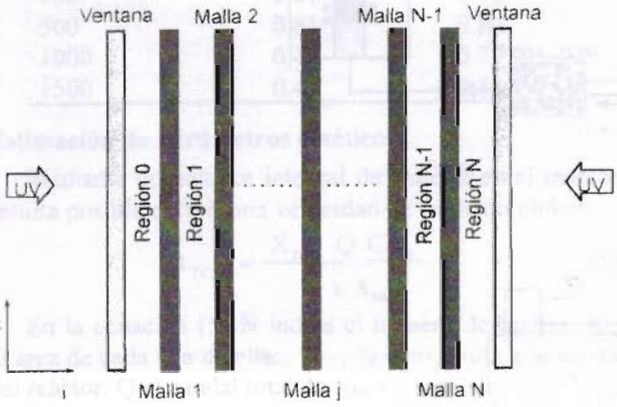

Fig.1 Mallas y ventanas en el interior del reactor.

En un trabajo previo se modeló el campo de radiación mediante la adaptación de una técnica del tipo "Ray-Tracing" [1] y se llevó 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 campo de radiación desarrollado.

Teniendo en cuenta las hipótesis del modelo[1] 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.

Con el objeto de modelar el proceso de degradación del tricloroetileno (TCE) en el reactor, se propone una expresión cinética tipo Langmuir-Hinshelwood, encarándose en esta primera etapa del trabajo la determinación de los parámetros cinéticos correspondientes.

II. VELOCIDAD DE REACCION

En un trabajo previo[2] se demostró que la velocidad de iniciación, que corresponde a la velocidad de generación de pares electrón-agujero en el TiO_2 depositado sobre las mallas, depende de la Radiación Incidente[3]. El método consiste en partir de una expresión utilizada para reacciones fotocatalíticas de descontaminación en suspensiones acuosas[4],

incorporando el modelo de campo de radiación para el reactor de mallas. De este modo la velocidad de generación de pares electrón-agujero por unidad de superficie de la cara posterior de la malla j y de la cara anterior de la malla j+1 resulta, respectivamente:

$$r_{g,j} = \frac{1}{2}\,\varepsilon\,\phi\,G_j^- \quad , \quad r_{g,j+1} = \frac{1}{2}\,\varepsilon\,\phi\,G_j^+ \qquad (1)$$

donde ε indica la fracción de área de fibras en cada malla (cociente entre el área de fibras y el área total), ϕ representa un rendimiento cuántico primario[3] y $G_j^{+/-}$ la Radiación Incidente asociada con direcciones "hacia delante" y "hacia atrás" [1] respectivamente, correspondiente a la región j (Fig. 1). La radiación incidente total G_j^T en cada punto de una región j resulta ser suma de las contribuciones G_j^+ y G_j^-. La ecuación (1) muestra que la expresión cinética que modele el proceso de degradación del TCE deberá contener una dada dependencia con la Radiación Incidente.

Por otra parte, la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la concentración de TCE se modela mediante una expresión del tipo Langmuir-Hinshelwood[5], [6]. En este trabajo se considera que la concentración de oxígeno se encuentra siempre en exceso, y que la humedad de la corriente de aire es prácticamente la de saturación.

III. BALANCE DE MATERIA

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, (iii) dependencia de orden uno con la Radiación Incidente [7], se obtiene:

$$v\frac{dC_j}{dz} = -a_v\,\varepsilon\,k\,G_j^T\,\frac{K\,C_j}{1+K\,C_j} \qquad j=0,\ldots,4 \qquad (2)$$

donde v representa la velocidad del fluido (dirección $\hat{k}$) en las regiones j (Fig.1) y $a_v = d^{-1}$ la inversa de la distancia entre mallas.

Integrando la ec.(2) se obtiene:

$$\frac{C_j^S}{C_{TCE}^0} = e^{-K\left(\frac{\varepsilon k L}{d\,v}G_j^T + C_j^S - C_{TCE}^0\right)} \qquad (3)$$

donde L representa la longitud de las mallas y C_j^S la concentración de TCE a la salida de la región j.

Finalmente, la concentración de TCE a la salida del reactor puede expresarse como:

$$C_{TCE}^S = \sum_{j=0}^{N}\frac{A_j}{A}C_j^S \qquad (4)$$

En la ec. (4) A_j representa la sección transversal (perpendicular a $\hat{k}$) de cada región j y A la suma de todas ellas.

IV. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El reactor fotocatalítico esta constituido por una caja de acrílico que permite alojar hasta seis mallas (Fig. 2).

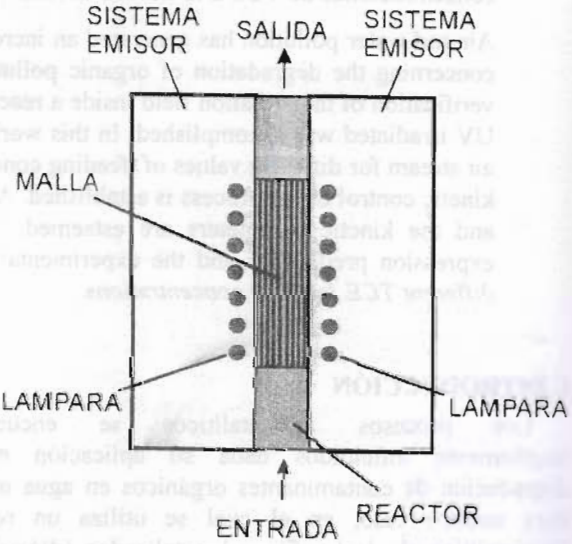

Figura 2: Reactor fotocatalítico y sistema emisor.

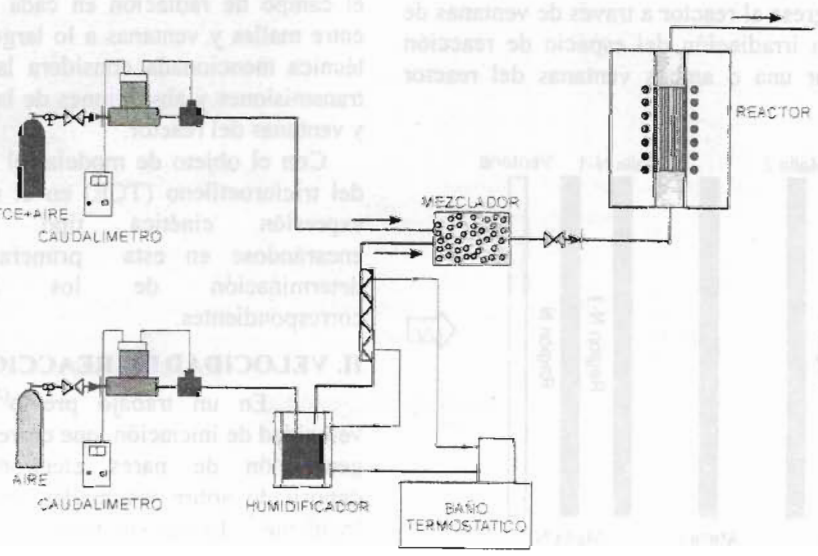

Figura 3. Esquema del dispositivo experimental

El sistema de iluminación puede irradiar el reactor por ambos lados a través de ventanas rectangulares de acrílico y está constituido por dos cajas metálicas que permiten alojar y posicionar siete lámparas de luz negra Philips TL 4W/08 (F4T5/BLB). En este trabajo se utilizaron mallas de fibra de vidrio recubiertas con dióxido de titanio fabricadas y provistas gentilmente por la empresa Enerzone Inc.

El dispositivo experimental (Fig. 3) está compuesto por dos líneas de gases de alimentación, la primera de las cuales contiene una cantidad determinada (400 mg/m^3) de tricloroetileno (TCE) en aire calidad cromatográfica y la segunda contiene aire de idéntica calidad. Ambas líneas poseen caudalímetros que permiten controlar el caudal necesario en cada corrida. La corriente de aire sin TCE pasa por un sistema de burbujeo en agua a 20°C controlada por un baño termostático para permitir la humidificación de la corriente gaseosa. Ambas corrientes se mezclan e ingresan al reactor. El efluente del mismo se analiza a través de un sistema de muestreo utilizando cromatografía gaseosa, hasta alcanzar el estado estacionario.

V. RESULTADOS

Conversión experimental de TCE

En la Tabla 1 se muestran los resultados de conversiones de TCE a la salida del reactor, operando con cuatro mallas en su interior e irradiación bilateral, para caudales crecientes y dos concentraciones de alimentación. Las mallas utilizadas resultan ser muy eficientes en el proceso de degradación de TCE, lográndose conversiones de hasta un 92%. Aún para caudales elevados (1500 cm^3/min), se alcanzan conversiones superiores al 40%. Se observa que al aumentar el caudal para una dada concentración de alimentación, disminuye la conversión debido a que el tiempo de residencia medio decrece.

Tabla 1: Conversiones de TCE a la salida del reactor

Q (cm^3 min^{-1})	X_{TCE} C^0_{TCE} = 27mg m^{-3}	X_{TCE} C^0_{TCE} = 42 mg m^{-3}
100	0.87	0.92
500	0.81	0.84
1000	0.72	0.77
1500	0.42	0.53

Estimación de Parámetros cinéticos

Mediante un balance integral de materia en el reactor resulta posible definir una velocidad de reacción global:

$$\langle R_{TCE} \rangle = \frac{X_{TCE}\ Q\ C^0_{TCE}}{N\ \varepsilon\ A_M} \qquad (5)$$

En la ecuación (5) N indica el número de mallas, A_M el área de cada una de ellas, X_{TCE} la conversión a la salida del reactor, Q el caudal total de gas a la entrada del mismo y C^0_{TCE} la concentración de alimentación de TCE.

Para establecer la región de control cinético se atenúa la radiación proveniente de las lámparas a ambos lados del reactor al 10 % y se incrementa el caudal, para distintas concentraciones de alimentación, hasta que la velocidad de reacción global no varía.

La Figura 4 indica la influencia del incremento del caudal de aire contaminado sobre la velocidad de reacción global para distintas concentraciones de alimentación. Aún para el caso en que no existan limitaciones difusivas, al aumentar el caudal se debería observar una zona creciente seguida de una meseta; pero para una reacción rápida como la que nos ocupa se pueden delimitar dos zonas: (i) ***de bajos caudales***, donde existe control difusivo, y (ii) ***de altos caudales***, donde se establece el control por la reacción química sobre la superficie de las mallas. En la primer zona, un incremento en el caudal produce un aumento de la transferencia de materia, incrementándose en consecuencia la velocidad de reacción global. Las condiciones de operación en la segunda zona, bajo las cuales la resistencia a la transferencia de materia resulta despreciable, son las adecuadas para la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de degradación del TCE.

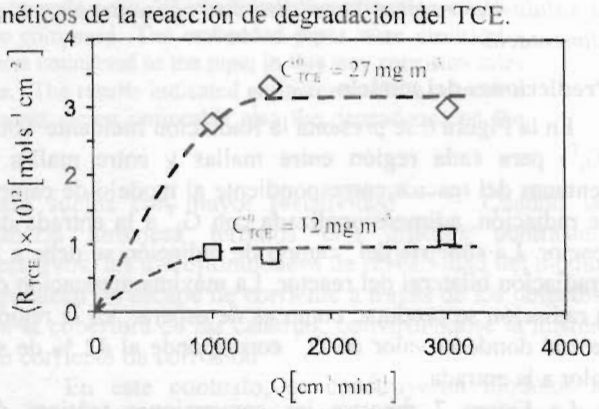

Figura 4: Influencia del caudal de la corriente gaseosa sobre la velocidad de reacción global bajo irradiación del reactor atenuada al 10%.

En base a la concentración teórica y experimental de TCE a la salida del reactor, la estimación paramétrica que utiliza el método de Levenberg-Manquardt permite determinar k y K simultáneamente.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la estimación paramétrica. El valor hallado para el parámetro K es tal que el segundo término del denominador en la ec. (2) es despreciable frente a la unidad. La cinética tipo Langmuir-Hinshelwood conduce en este caso a uno de sus límites que corresponde a una cinética de primer orden con la concentración de TCE.

Tabla 2: Parámetros cinéticos estimados.

Condiciones de Operación	Temperatura	T = 20°C
	Caudal	Q = 3000 cm^3 min^{-1}
	Concentración de Alimentación	C^0_{TCE} = 12 mg m^{-3}, 17 mg m^{-3}, 21 mg m^{-3}, 27 mg m^{-3}
Parámetros Cinéticos	kK = 4.95 × 10^6 Einstein^{-1} cm^3 (cinética de 1er orden)	

Los resultados teóricos y experimentales de concentración de TCE a la salida del reactor para las distintas concentraciones de alimentación se muestran en la Figura 5. Los mismos presentan un buen acuerdo, el error máximo es menor al 3%. La relación lineal entre la concentración a la salida del reactor y la concentración de alimentación confirma la hipótesis de reacción de primer orden con la concentración de TCE.

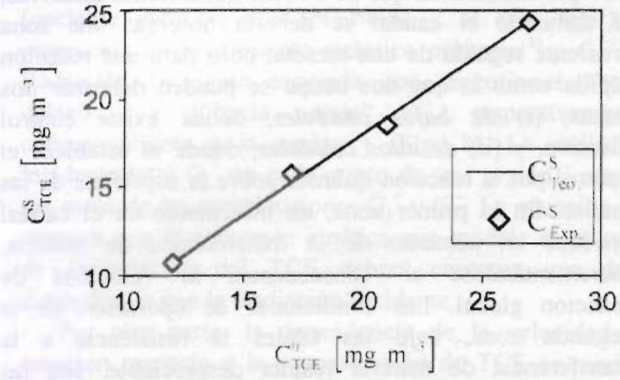

Figura 5: Concentración de TCE teórica y experimental a la salida del reactor para distintas concentraciones de alimentación.

Predicciones del modelo

En la Figura 6 se presenta la Radiación Incidente Total (G_j^T) para cada región entre mallas y entre mallas y ventanas del reactor correspondiente al modelo de campo de radiación, adimensionalizada con G_j^T a la entrada del reactor. La simetría del campo de radiación se debe a la irradiación bilateral del reactor. La máxima atenuación de la radiación se produce, como es de esperar, en la región central donde el valor de G_j^T corresponde al 42 % de su valor a la entrada.

La Figura 7 muestra las conversiones teóricas de contaminante a la salida de las distintas regiones del reactor para las condiciones bajo las cuales se ha realizado la estimación paramétrica. Los resultados resultan ser independientes de la concentración de alimentación, siendo esto consistente con una reacción de primer orden. Los perfiles de conversión y Radiación Incidente Total en las distintas regiones presentan la misma simetría; este resultado es consecuencia de la dependencia de la velocidad de degradación del TCE con el campo de radiación en las distintas regiones del reactor.

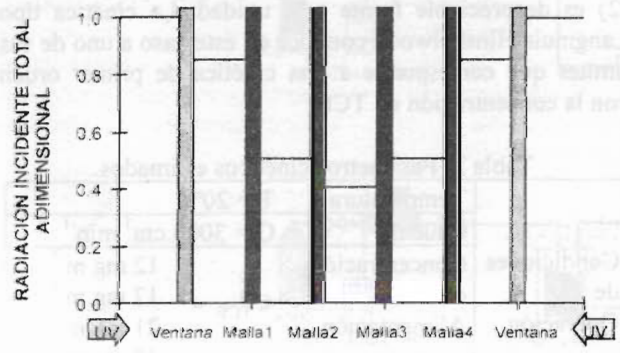

Figura 6: Radiación Incidente total adimensional en cada región j de acuerdo al modelo de campo de radiación.

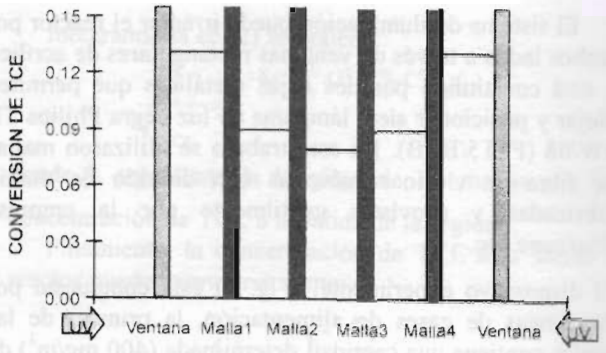

Figura 7. Conversiones teóricas de TCE a la salida de cada región j para cualquier C^0_{TCE}.

VII. CONCLUSIONES

Como conclusiones pueden destacarse las siguientes:

- ✓ Se propone un modelo para la velocidad de degradación de TCE en una corriente de aire en un reactor fotocatalítico de lecho fijo para el cual fue modelado previamente el campo de radiación.
- ✓ Se determinan las condiciones de operación bajo las cuales las limitaciones difusivas resultan despreciables y el reactor opera bajo el régimen de control cinético.
- ✓ Bajo estas condiciones de operación del reactor se estiman los parámetros cinéticos correspondientes.
- ✓ Los resultados convalidan el modelo propuesto e indican una velocidad de reacción de primer orden con respecto a la concentración de TCE.

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 empresa Enerzone Inc. (22 Pleger Street, London, ON, N57 2B5, Canadá) por la provista 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 and A.E. Cassano, AIChE J., 48(4), 832 (2002).

2- C.R. Esterkin, A.C. Negro, O.M. Alfano y A.E. Cassano, Anales AFA, 11, 251 (1999)

3- A.E. Cassano, C.A. Martín, R.J. Brandi and O.M. Alfano, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2155 (1995).

4- O.M. Alfano, M.I. Cabrera and A.E. Cassano, J. Catal., 172, 370 (1997).

5- L.A. Dibble and B.Raupp, Catalysis Letters, 4, 345 (1990).

6- K. Wang, H. Tsai and Y. Hsieh, Appl. Catal. B: Environ., 17, 313 (1998).

7- S.B. Kim and S.C. Hong, Appl. Catal. B: Environ., 35, 305 (2002).