

ANÁLISIS PARAMÉTRICO DE LA DEGRADACIÓN DE TRICLOROETILENO EN FASE GAS EN UN REACTOR FOTOCATALÍTICO CON DIÓXIDO DE TITANIO INMOVILIZADO SOBRE MALLAS DE VIDRIO

PARAMETRICAL ANALYSIS OF THE DEGRADATION OF GAS PHASE TRICHLOROETHYLENE IN A PHOTOCATALYTIC REACTOR WITH TITANIUM DIOXIDE COATED GLASS FIBER MESHES

C.R. Esterkin, A.C. Negro, A.E. Cassano, O.M. Alfano

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

El estudio de la degradación de Tricloroetileno (TCE) en aire en un reactor fotocatalítico con dióxido de titanio depositado sobre un lecho fijo ha permitido obtener en un trabajo previo, una expresión cinética que contempla la influencia de la concentración del contaminante, la Radiación Incidente y el efecto competitivo del agua y el TCE por los sitios activos del catalizador⁽¹⁾. En este trabajo se resuelve numéricamente la ecuación diferencial en derivadas parciales de transferencia de materia en un reactor fotocatalítico constituido por mallas de vidrio con dióxido de titanio depositado e irradiadas mediante radiación UV. Esta solución numérica evita la introducción de un coeficiente de transferencia de materia sobre la superficie catalítica, obtenido a partir de correlaciones típicas para interfaces gas-sólido bajo el régimen de flujo correspondiente^(2,3). Modificando los parámetros relevantes del sistema resulta posible simular el comportamiento del reactor bajo distintas condiciones de operación.

Palabras claves: reactor fotocatalítico, descontaminación de aire, dióxido de titanio, tricloroetileno, mallas de fibra de vidrio.

The analysis of Trichloroethylene (TCE) degradation in air in a photocatalytic reactor with titanium dioxide coated on a fixed bed has provided in a previous work, a Kinetic expression which takes into account the pollutant concentration, the Incident Radiation and the competition between water and TCE for the photocatalytic active sites⁽¹⁾. In this work, the numerical solution of the mass transfer partial differential equation in a photocatalytic reactor with glass fiber meshes coated with titanium dioxide and UV irradiated is accomplished. This numerical solution avoids the use of a mass transfer coefficient over the catalytic surface, obtained by means of typical correlations for gas-solid interfaces under the correspondent flow regime^(2,3). Changing the relevant system parameters, it is possible to simulate the reactor behaviour under different operation conditions.

Keywords: photocatalytic reactor, air decontamination, titanium dioxide, trichloroethylene, glass fiber meshes.

I. INTRODUCCIÓN

El estudio de los procesos de oxidación avanzada para la degradación de contaminantes orgánicos en agua se encuentra ampliamente desarrollado. En los últimos años estos procesos se han extendido al tratamiento de la contaminación de aire. En un trabajo previo⁽¹⁾ se obtuvo una expresión cinética para la degradación de tricloroetileno (TCE) en una corriente de aire en un reactor fotocatalítico de lecho fijo donde el catalizador se encuentra inmovilizado en un soporte inerte constituido por un conjunto de mallas de vidrio paralelas. La expresión cinética contempla la dependencia con respecto a la concentración de TCE y la Radiación Incidente sobre la superficie catalítica, teniendo en cuenta además el efecto competitivo por los sitios activos del catalizador entre la humedad y el TCE en la corriente gaseosa.

El cuerpo del reactor está 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 (Fig. 1). Está constituido por dos cajas metálicas que permiten alojar y posicionar siete lámparas de luz negra Philips TL4W/08 (F4T5/BLB).

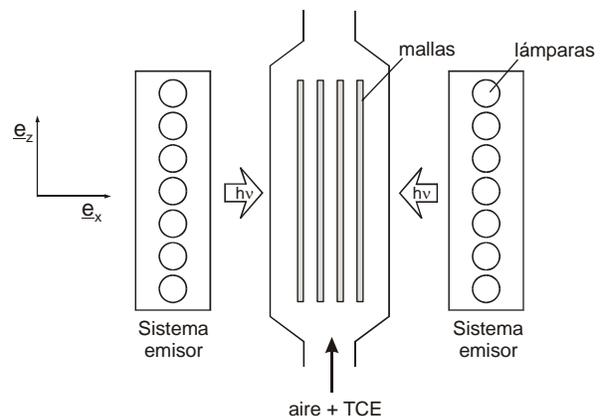


Figura 1. Reactor fotocatalítico y Sistema emisor.

Se utilizan cuatro mallas de fibra de vidrio en el interior del reactor, que determinan cinco regiones por donde circula en forma ascendente el aire contaminado. Las mallas, que se encuentran recubiertas con dióxido de titanio, han sido fabricadas y provistas por la empresa *Enerzone Inc., Canadá*.

El dispositivo experimental está compuesto por tres líneas de gases de alimentación. La primera contiene una cantidad determinada (400 mg/m^3) de TCE en aire calidad cromatográfica. Las restantes contienen aire de idéntica calidad. La segunda corriente lleva sólo aire seco mientras que la tercera pasa por un sistema de burbujeo en agua a 20°C , controlada por un baño termostático, para saturarla de humedad. Modificando la relación entre caudales resulta posible variar la humedad de la corriente gaseosa que ingresa al reactor y la concentración de TCE a la entrada. Se toman muestras del efluente del reactor y se analizan por cromatografía gaseosa hasta alcanzar el estado estacionario.

El campo de radiación en el interior del reactor fue modelado previamente mediante una técnica denominada como "Ray-Tracing"⁽⁴⁾. Esta técnica considera las múltiples reflexiones, transmisiones y absorciones de la radiación en las mallas y ventanas del reactor. El modelo de campo de radiación requirió la determinación experimental de los parámetros ópticos de las mallas en el rango ultravioleta. Teniendo en cuenta las hipótesis del modelo, se obtuvieron expresiones para el campo de radiación en cada región entre mallas y entre mallas y ventanas a lo largo del reactor.

En el presente trabajo se resuelve numéricamente la ecuación diferencial en derivadas parciales de transferencia de materia para cada una de las regiones del reactor constituidas por los canales entre mallas a través de los cuales circula el aire contaminado mediante el método de diferencias finitas que conduce a una representación de Crank-Nicholson. Modificando los parámetros relevantes del sistema resulta posible representar el comportamiento del reactor frente a condiciones de operación variables.

II. BALANCE DE MATERIA

El fluido (aire + TCE) circula en la dirección \mathbf{e}_z paralela a las mallas (Fig. 1) y se establecen las siguientes hipótesis para cada región entre mallas:

(i) Estado estacionario, (ii) Flujo convectivo en z ($v_x = v_y = 0$), v_z independiente de z , (iii) Flujo laminar de la corriente gaseosa, (iv) Flujos difusivos en \mathbf{e}_z despreciables frente al flujo convectivo, (v) Flujos difusivos en la dirección \mathbf{e}_y no se consideran por no ser catalíticas las paredes en esa dirección.

Del balance de materia se obtiene para una región genérica del reactor entre dos mallas la siguiente ecuación diferencial:

$$V \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} = \frac{D_{\text{TCE}} L}{\langle v \rangle (d/2)^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \gamma^2} \quad (1)$$

En la ecuación (1) $\Psi = C/C_0$ representa la concentración adimensional del contaminante siendo C_0 la concentración de alimentación, D_{TCE} la difusividad del TCE en la corriente gaseosa, $V = v/\langle v \rangle$ la velocidad adimensional de la corriente gaseosa donde $\langle v \rangle$ indica la velocidad media en la sección transversal de la región, d el ancho de la región, L la altura total de la región y

$\gamma = \frac{x}{d/2}$, $\xi = \frac{y}{L}$ representan la abscisa y ordenada adimensionales.

Las condiciones de contorno resultan:

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \right|_{\gamma=-1} = \frac{dR^-}{C_0 D_{\text{TCE}}} \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \right|_{\gamma=1} = \frac{dR^+}{C_0 D_{\text{TCE}}} \quad (3)$$

donde R^{\pm} representa la velocidad de reacción sobre las caras de las mallas correspondientes a la región considerada.

Para la región 1 debido a la presencia de la ventana de acrílico, o sea en ausencia de reacción, la condición 2 se convierte en:

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \right|_{\gamma=-1} = 0 \quad (4)$$

Análogamente, para la región 5, la condición (3) resulta:

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \right|_{\gamma=1} = 0 \quad (5)$$

La condición adicional que implica concentración de alimentación a la entrada se expresa como:

$$\Psi|_{\gamma,\xi=0} = 1, -1 \leq \gamma \leq 1 \quad (6)$$

III. RESULTADOS

En la Figura 2 se muestran los perfiles de concentración adimensional para distintas alturas en cada región de altura total L , bajo las siguientes condiciones de operación: Irradiación bilateral mediante las fuentes UV atenuadas al 10% ($T = 10\%$) y caudal Q de la corriente gaseosa de 3 litros/min.

I) Como es de esperar puede observarse la simetría de los perfiles de concentración para las regiones: 1 y 5, 2 y 4.

II) Dado que las ventanas de acrílico en las regiones 1 y 5 no son catalíticas, se observa derivada nula de la concentración sobre las mismas como corresponde para ausencia de reacción. No ocurre lo mismo para las caras de las mallas catalíticas en estas regiones.

III) En la región 2 puede observarse una concentración mayor sobre la malla 1 que sobre la malla 2. Esto es consecuencia del modelo cinético que incluye la Radiación Incidente⁽¹⁾ y del modelo de campo de radiación⁽⁴⁾ por el cual es mayor la radiación que incide sobre la cara de la malla 2 que aquella que alcanza la cara correspondiente de la malla 1.

IV) En la región 3 puede verificarse la igualdad entre los valores de concentración sobre las mallas 2 y 3 dado que las condiciones de irradiación sobre las mismas son idénticas, observándose además la simetría de los perfiles respecto a un plano paralelo a las mallas que divide en mitades la región.

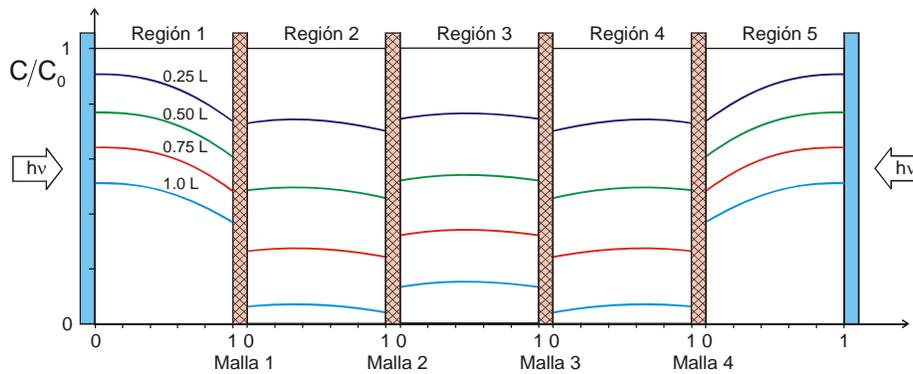


Figura 2. Perfiles de concentración adimensional. Irradiación bilateral.
 $T = 10 \%$; $Q = 3 \text{ L min}^{-1}$

En la Figura 3 se presentan los mismos perfiles bajo irradiación por una única ventana del reactor.

I) Puede observarse que la conversión en la región 5 resulta despreciable, lo que indica que la Radiación Incidente sobre la cara de la malla 4 en esta región también lo es. Puede concluirse entonces, como se observa, que los perfiles de concentración para las

La Figura 6 muestra la conversión de TCE a la salida del reactor para humedades relativas crecientes e irradiación bilateral en la corriente de aire con TCE. La disminución de la conversión para humedades crecientes pone de manifiesto el efecto inhibitorio en la velocidad de reacción debido a la presencia de humedad en la corriente gaseosa.

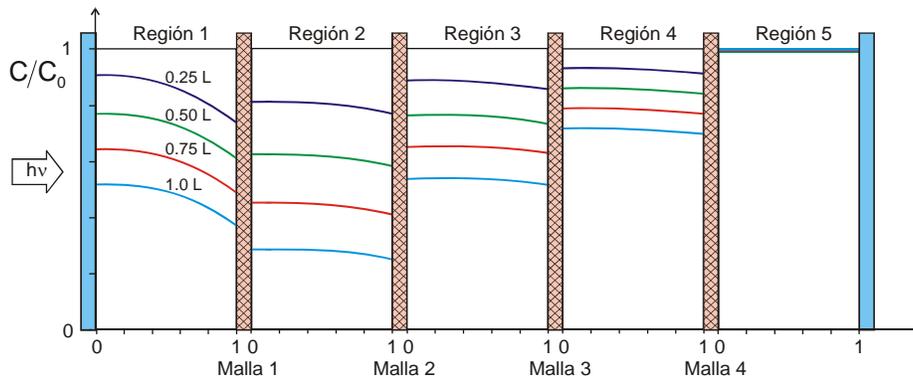


Figura 3. Perfiles de concentración adimensional. Irradiación unilateral.
 $T = 10 \%$; $Q = 3 \text{ L min}^{-1}$

diferentes alturas en la región 1 de las Figuras 2 y 3 se superponen.

II) Como consecuencia de la irradiación unilateral se observa que en las regiones 2 a 4 los perfiles de concentración para las distintas alturas son mayores que los correspondientes a irradiación bilateral.

La Figura 4 indica la variación de la concentración adimensional promedio en la sección transversal de cada región, pesada en velocidades, con la altura adimensional en el reactor para irradiación bilateral. Puede verificarse que los perfiles coinciden para las regiones 1-5 y 2-4. Asimismo la curva para las regiones 1 y 5 muestran perfiles mayores a los correspondientes a las demás regiones debido a que en las regiones 1 y 5 solo existe una única superficie catalítica.

La Figura 5 muestra los resultados para irradiación unilateral. Vale aquí el comentario anterior referido al perfil de concentración mayor, en este caso, para la región 1 que para la 2.

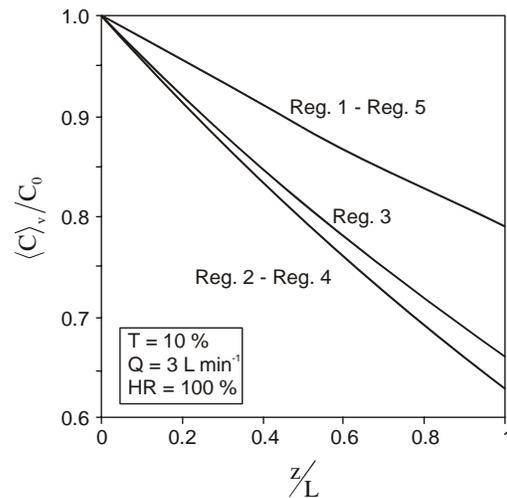


Figura 4. Concentración adimensional promedio, pesada en velocidades, para distintas alturas. Irradiación bilateral.

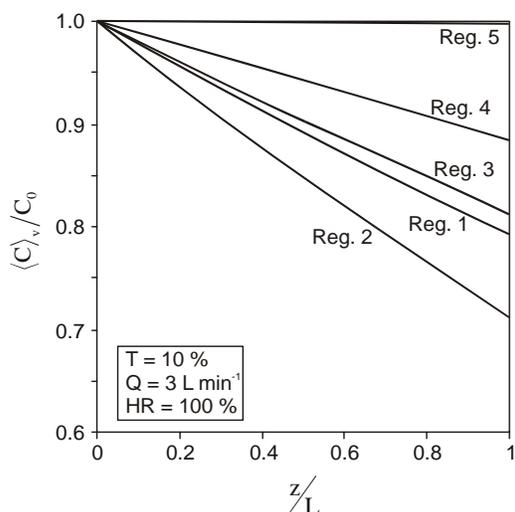


Figura 5. Concentración adimensional promedio, pesada en velocidades, para distintas alturas. Irradiación unilateral.

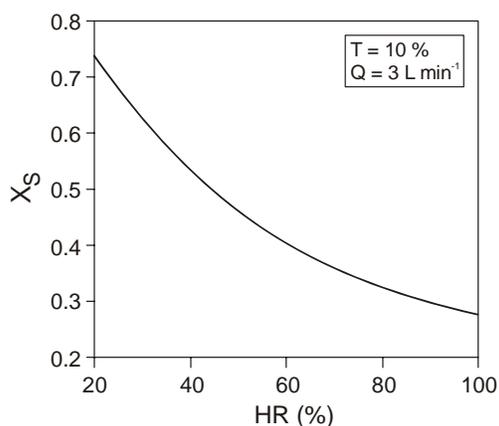


Figura 6. Conversión para humedades crecientes.

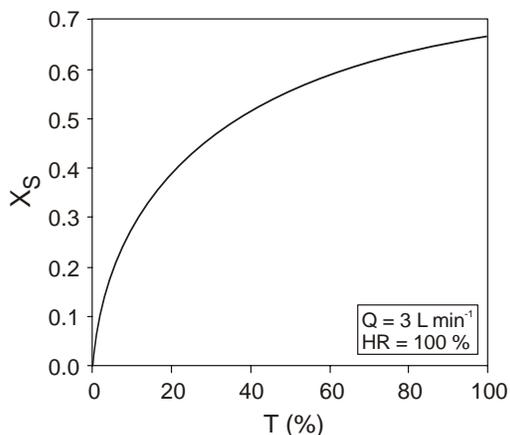


Figura 7. Conversión para irradiación creciente.

En la Figura 7 se presenta la conversión a la salida del reactor, para irradiación bilateral creciente, partiendo de irradiación nula ($T = 0\%$) hasta alcanzar los valores de irradiación plena de la fuente ($T = 100\%$).

Teniendo en cuenta que la velocidad de reacción se incrementa con el aumento de la irradiación a través de la velocidad superficial de generación de electrones y agujeros^(1,5); puede verificarse que para las irradiaciones mayores se insinúa la aparición de resistencias difusivas en el proceso de degradación del contaminante.

IV. CONCLUSIONES

- ✓ Se realiza el balance de materia de la degradación de TCE en aire en un reactor fotocatalítico con mallas de vidrio recubiertas con dióxido de titanio e irradiadas mediante radiación UV.
- ✓ Se obtiene una ecuación diferencial en derivadas parciales para cada región entre mallas del reactor que se resuelve mediante diferencias finitas.
- ✓ Se muestra el comportamiento del reactor bajo distintas condiciones de operación obteniéndose resultados de perfiles de conversiones y concentraciones para el proceso de degradación de TCE en una corriente de aire.
- ✓ La solución numérica obtenida evita la introducción de un coeficiente de transferencia de materia sobre la superficie catalítica, a partir de correlaciones típicas.

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 and A.E. Cassano, *AIChE J.*, **51**(8), 2298 (2005).
- 2- C.R. Esterkin, A.C. Negro, O.M. Alfano y A.E. Cassano. 91ª Reunión Nacional de Física, Villa de Merlo, San Luis, 2006.
- 3- E.L. Cussler, *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*, University Cambridge Press, 1998.
- 4- C.R. Esterkin, A.C. Negro, O.M. Alfano and A.E. Cassano, *AIChE J.*, **48**(4), 832 (2002).
- 5- C.R. Esterkin, A.C. Negro, A.E. Cassano y O.M. Alfano, *Anales AFA*, **17**, 305 (2006).