

Afinidad

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA

EDITADA POR LA ASOCIACION DE QUIMICOS DEL INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

(9)

El fotorreactor eliptico

por S. Esplugas Vidal.

Departamento de Química Técnica, Facultad de Química, Universidad de Barcelona.

El fotorreactor elíptico

por S. Esplugas Vidal.

Departamento de Química Técnica, Facultad de Química, Universidad de Barcelona.

The elliptical photo-reactor

El fotoreactor elíptico

Recibido: 22-IX-1980

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta el modelo matemático del fotorreactor elíptico, un tipo especial de reactor tubular que usa radiación ultravioleta. En el fotoreactor elíptico el reactor cilíndrico se irradia desde afuera colocando a una lámpara y al reactor en los ejes focales de un reflector elíptico. Se estudian los dos modelos de radiación más importantes: el radial y el difuso, y finalmente se muestra el método de resolución general del modelo matemático y su resolución para ciertos casos sencillos.

SUMMARY

In this paper, the mathematical model of the elliptical photoreactor, an special type of reactor that uses ultraviolet radiation, is presented. In the elliptical photoreactor the cylindrical reactor is irradiated from the outside by placing the lamp and the reactor at the foci of an elliptical reflector. The two main models of radiation—radial and diffuse—are studied, and finally the general method of resolution of the mathematical model and its resolution in certain simple cases is shown.

RESUM

En el present treball es presenta el model matemàtic del fotoreactor elíptic, un tipus especial de reactor tubular que utilitza radiació ultraviolada. Al fotoreactor elíptic, el reactor cilíndric s'irradia des de fora col·locant una làmpara i el reactor als eixos focals d'un reflector elíptic. S'estudien els dos models de radiació més importants: el radial i el difús i finalment es mostra el mètode de resolució general del model matemàtic i la seva resolució per a diferents casos senzills.

INTRODUCCION

De los diferentes tipos de reactores fotoquímicos cabe destacar al fotorreactor anular y al fotorreactor elíptico. El fotorreactor anular¹ consiste en un cilindro de sección anular transparente a la radiación ultravioleta en cuyo centro se halla la lámpara. En este tipo de fotorreactor el aprovechamiento de la radiación es muy elevado, pero los valores de las intensidades de radiación en el reactor son bajos. Para el logro de mayores intensidades de radiación deben concentrarse los rayos. Una de las formas posibles consiste en la utilización de un reflector elíptico que envíe la radiación a un eje determinado donde se colocará al reactor. Esta configuración especial recibe el nombre de fotorreactor elíptico.

Tal como se muestra en la figura 1 el fotorreactor elíptico consiste en un cilindro de sección elíptica fabricado en un material reflectante de la radiación ultravioleta (por ejemplo, Aluminio pulido por el sistema Alzac) que posee en uno de sus ejes focales una lámpara de radiación ultravioleta y en el otro el reactor fabricado de un material transparente a la radiación. Debido a esta disposición geométrica en teoría todo rayo que sale de la lámpara irá a parar al otro eje focal donde

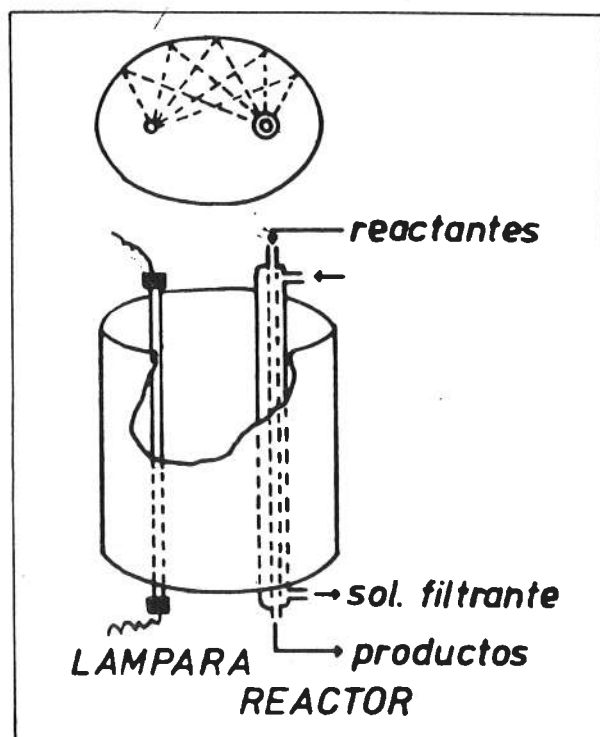


Figura 1: El fotorreactor elíptico.

está situado el reactor. No obstante se ha comprobado experimentalmente que no toda la radiación proveniente de la lámpara va al reactor. Se logran mayores intensidades de radiación disminuyendo el diámetro del reactor a expensas de un menor aprovechamiento energético de la lámpara.

El reactor es por lo general de tipo tubular y suele ir encamisado para lograr la refrigeración del mismo así como para eliminar ciertas bandas de radiación provenientes de la lámpara. El material utilizado en el reactor y su camisa suele ser cuarzo el ser este material muy transparente a la radiación ultravioleta. Al fluido que circula por la camisa del reactor se le denomina filtrante ya que puede actuar como un filtro de la radiación que emite la lámpara.

Por lo general se utilizan como fuente de radiación ultravioleta en este tipo de fotorreactor las lámparas de vapor de mercurio.

MODELO MATEMATICO

Se suponen válidas las siguientes hipótesis:

- Difusividad efectiva de los componentes de la mezcla reaccionante constante en todo el reactor.
- Condiciones de flujo incomprensible e isotérmico.
- Operación en estado estacionario.
- Retromezcla despreciable.

En estas condiciones se pueden plantear un sistema de S ecuaciones, una por componente, que expresen el balance de materia para cada uno de ellos:

$$v \cdot \frac{\delta C_j}{\delta z} = \frac{1}{r} \cdot D_j \cdot \frac{\delta}{\delta r} \left[r \cdot \frac{\delta C_j}{\delta r} \right] + r_j \quad (1)$$

$j = 1, 2, \dots, S$

donde v es la velocidad correspondiente a la posición radial r , C_j la concentración de la especie j , D_j la difusividad de la especie j , r_j la velocidad de generación de la especie j , que para una reacción fotoquímica depende de las intensidades de radiación absorbidas, y z la coordenada axial.

Considerando el fluido como newtoniano, el perfil de velocidades será parabólico en régimen laminar y plano para régimen turbulento.

Las condiciones de contorno de la ecuación 1 son:

- Las concentraciones en la entrada del reactor son conocidas

$$C_j(r, z) = C_j^0 \quad (2)$$

- En la pared del reactor, de coordenada radial R , si no hay reacción química

$$\left[\frac{\delta C_j(r, z)}{\delta r} \right]_R = 0 \quad (3)$$

y si hay reacción química de velocidad $r_{j,w}$ la condición límite se transforma en

$$\left[\frac{\delta C_j(r, z)}{\delta r} \right]_R = - \frac{r_{j,w}}{D_j} \quad (4)$$

- En el centro del reactor el gradiente de concentración vendrá determinado por la ecuación

$$\left[\frac{\delta C_j(r, z)}{\delta r} \right]_0 = \lim_{r \rightarrow 0} \left[\frac{1}{r \cdot D_j} \cdot \int_0^r r' \cdot r_j \cdot dr' \right] \quad (5)$$

Si $v_{\text{máx}}$ es el valor de la velocidad en el centro de la conducción el perfil de velocidades será:

$$v = v_{\text{máx}} (1 - (r/R)^2) \quad (6)$$

cuando el régimen sea laminar, y

$$v = v_{\text{máx}} \quad (7)$$

cuando el régimen sea turbulento.

Por tratarse de una reacción fotoquímica el término de generación r_j dependerá de la intensidad de radiación que llegue a cada punto (r, z) por lo que debe realizarse un balance de radiación.

En condiciones de estado estacionario en un medio en el que la emisión es nula y donde la radiación es uniforme el balance de radiación en coordenadas cilíndricas² conduce a:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\delta}{\delta r} (r \cdot I) = \pm \mu \cdot I \quad (8)$$

siendo I la intensidad de radiación en un punto de coordenada radial r , y μ la absorbancia del medio.

La condición de contorno de la ecuación anterior es:

- La radiación que llega directamente al reactor es conocida

$$I(R) = I_w \quad (9)$$

siendo I_w la intensidad de radiación de los rayos que llegan directamente al reactor sin atravesarlo.

Si la absorbancia es constante puede resolverse la ecuación 8 obteniéndose

$$I(r) = \frac{I_w \cdot R}{r} \cdot [\exp(-\mu(R-r)) + \exp(-\mu(R+r))] \quad (10)$$

La aparición de dos sumandos exponenciales se debe a que, tal como se muestra en la figura 2, por cada punto r pasan dos rayos; uno de recorrido $R+r$ que ha pasado por el centro y otro de recorrido $R-r$ que aún no ha pasado. Este modelo de radiación se denomina radial y se cumple cuando la lámpara es una línea colocada en el foco de una superficie elíptica perfecta estando en el otro foco perfectamente colocado el reactor. Si el radio de la lámpara no es muy pequeño el modelo radial puede conducir a grandes errores.

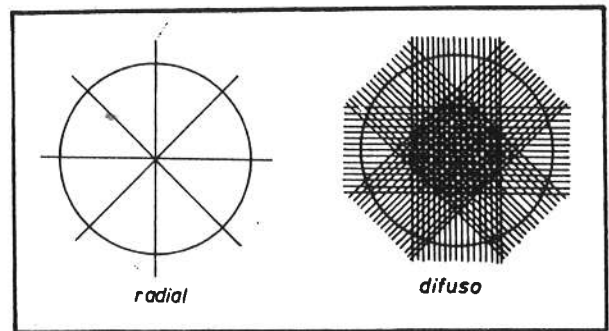


Figura 2: Modelos de radiación.

En la figura 3 se muestra el perfil adimensional de intensidad de radiación para diversos valores del producto $\mu \cdot R$. Cuando la absorbancia es nula la intensidad en la pared es dos veces la cantidad de radiación que llega directamente a la pared I_w . A medida que aumenta el producto $\mu \cdot R$ la intensidad en la pared tiende al valor de I_w . Puede apreciarse que, de acuerdo con la ecuación 10, en el eje del reactor la intensidad es infinita; no obstante el número de fotones que inciden en el eje del reactor es finito y vale:

$$\lim_{r \rightarrow 0} (2 \cdot \pi \cdot r \cdot L \cdot I) = 4 \cdot \pi \cdot R \cdot L \cdot I_w \cdot \exp(-\mu \cdot R) \quad (11)$$

siendo L la altura del reactor.

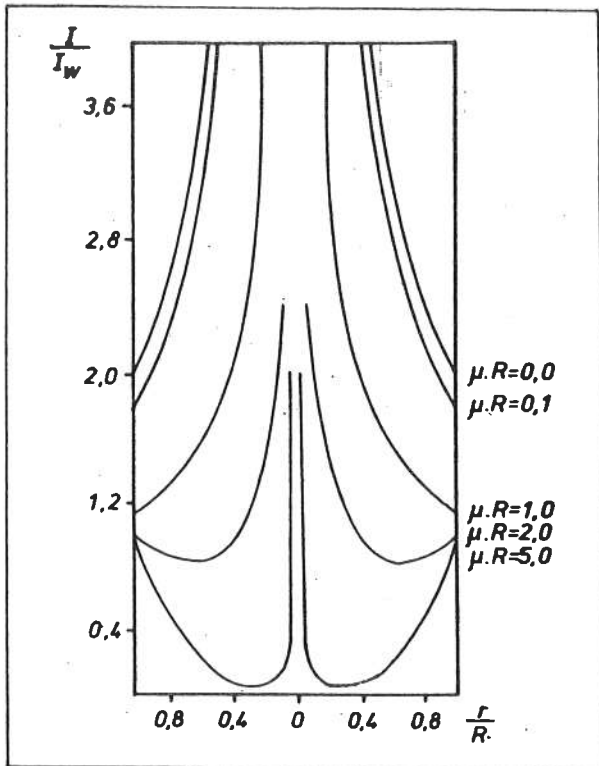


Figura 3: Perfil de intensidades para el modelo radial.

Mediciones experimentales^{3,4} apreciaron que en las inmediaciones del eje del reactor la intensidad no se hacía infinita, sino que tendía a ser independiente de la posición radial. Matsuura y Smith⁵ interpretaron estos resultados desarrollando un modelo de radiación más complejo que el radial al que se denominaron modelo de radiación difuso. Según este modelo la distribución de intensidades es el resultado de la intersección de bandas paralelas de igual anchura e intensidad tal como se muestra en la figura 2.

El modelo difuso da lugar a dos zonas perfectamente diferenciadas: zona difusa y zona parcialmente difusa. A cada punto de la zona difusa le llega radiación de todas direcciones, mientras que en la zona parcialmente difusa los rayos que llegan a cada punto están contenidos en un cierto ángulo.

Si $2 \cdot R'$ es la anchura de las bandas de radiación y R el radio del reactor para el caso $R > R'$ la dependencia de la intensidad de radiación con la coordenada radial en la zona parcialmente difusa ($R' < r < R$) viene expresada por:

$$I(r) = \frac{I_w}{2 \cdot a} \int_{-\theta}^{\theta} (\exp(-\mu \cdot x_1) + \exp(-\mu \cdot x_2)) \cdot d\xi \quad (12)$$

y en la zona difusa ($r < R'$) la relación es

$$I(r) = \frac{I_w}{2 \cdot a} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (\exp(-\mu \cdot x_1) + \exp(-\mu \cdot x_2)) \cdot d\xi \quad (13)$$

donde x_1 y x_2 son los caminos ópticos

$$x_1 = -r \cdot \cos \xi + (R^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2} \quad (14)$$

$$x_2 = r \cdot \cos \xi + (R^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2} \quad (15)$$

y los ángulos α y θ de las ecuaciones 12 y 13 son

$$\alpha = \arcsen(R'/R) \quad (16)$$

$$\theta = \arcsen(R'/r) \quad (17)$$

En el caso de que la anchura de las bandas de radiación sea mayor que el radio del reactor ($R' > R$) la ecuación correspondiente del perfil de intensidades es:

$$I(r) = \frac{I_w}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (\exp(-\mu \cdot x_1) + \exp(-\mu \cdot x_2)) \cdot d\xi \quad (18)$$

El modelo de emisión radial puede considerarse como un caso especial del modelo difuso cuando la anchura de las bandas de radiación tienden a cero.

En el caso de que la zona difusa abarque todo el reactor, el perfil de intensidades difiere mucho del correspondiente al modelo de radiación radial. En la figura 4 se muestra este perfil de intensidades para diversos valores de la absorbancia adimensional $\mu \cdot R$. En ausencia de absorción, es decir cuando $\mu \cdot R = 0$, la intensidad en la pared del reactor es la misma que en cada punto del reactor y vale el doble de la intensidad de la radiación que llega directamente al reactor I_w . Tanto en el modelo radial como en el modelo difuso la intensidad en la pared en el caso de ausencia de absorción de la radiación vale $2 \cdot I_w$. De acuerdo con el modelo de radiación difuso la intensidad de radiación en el centro del reactor no es infinita sino que presenta un valor finito que es a su vez un mínimo. Por el contrario en el modelo de radiación radial en el centro del reactor la intensidad era máxima e igual a infinito. Cuando la absorbancia adimensional $\mu \cdot R$ es mayor que dos el valor de la intensidad de radiación que llega a la pared del reactor coincide con la que le llega directamente.

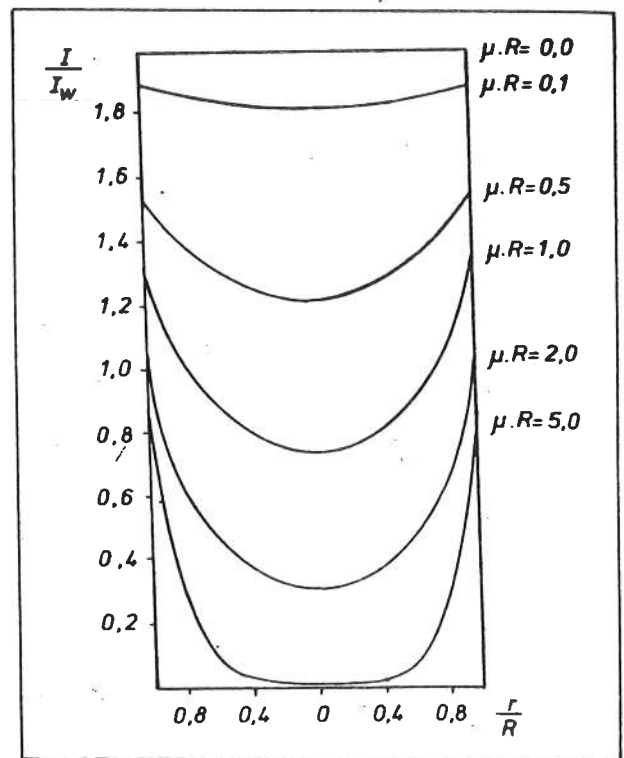


Figura 4: Perfil de intensidades para el modelo difuso.

En el desarrollo de las ecuaciones anteriores se ha supuesto que la absorbancia es constante en todos los puntos del reactor. Esto solo será cierto para las reacciones fotocatalíticas en las que el absorbador de la radiación no se consume. No obstante también será una muy buena aproximación en todas las reacciones fotoquímicas si se opera a bajas conversiones. En el caso de no poder considerar constante a la absorbancia el balance de radiación, tanto suponiendo el modelo radial como el difuso, no presenta solución analítica debiéndose resolver numéricamente⁶.

Hasta ahora sólo se ha considerado radiación monocromática. En el caso de tener que considerar diferentes longitudes de onda, debe efectuarse un balance de radiación por cada longitud de onda a considerar. Por lo tanto se deberán aplicar las ecuaciones correspondientes al modelo radial o al difuso por cada longitud de onda de absorción. En este caso debe tenerse en

cuenta que la absorbancia es función de la longitud de onda, y la intensidad en la pared de los rayos que llegan directamente es también función de la longitud de onda.

RESOLUCION DEL MODELO

La resolución del modelo matemático del fotorreactor esférico suele ser difícil, dependiendo en gran parte la dificultad en la complejidad de la ecuación cinética. Por regla general debe resolverse el sistema de ecuaciones del modelo matemático pasando las ecuaciones diferenciales a ecuaciones en diferencias finitas y desarrollando un método numérico iterativo de resolución de éstas⁷.

Cuando el radio de reactor es muy grande comparado con el de la lámpara puede utilizarse el modelo de radiación radial que presenta solución analítica en el cálculo de la intensidad de radiación absorbida I_{abs} definida como:

$$I_{abs} = \int_0^R \mu \cdot I \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L \cdot dr \quad (19)$$

cuando la absorbancia es constante.
El valor de la intensidad absorbida es:

$$I_{abs} = I_w \cdot A \cdot (1 - \exp(-2 \cdot \mu \cdot R)) \quad (20)$$

siendo

$$A = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot L \quad (21)$$

la superficie de la pared del reactor.

El tanto por uno de radiación que se absorbe, es decir, $I_{abs}/I_w \cdot A$, en función del producto de la absorbancia por el radio $\mu \cdot R$ se halla representado en la figura 5 tanto para el modelo de radiación radial como para el difuso. Se puede observar que cuando el producto de la absorbancia por el radio tiende a infinito toda la radiación que entra al reactor es absorbida. De los dos modelos de radiación el modelo difuso subestima la cantidad de radiación que se absorbe.

Para reacciones fotocatalíticas de primer orden respecto a la intensidad absorbida y orden cero respecto a la concentración de reactante, la velocidad de reacción puede calcularse simplemente multiplicando la intensidad absorbida para cada longitud de onda λ por el rendimiento cuántico θ_λ y efectuar el sumatorio para todas las longitudes de onda a considerar. La velocidad de generación del reactante será:

$$r_j = - \sum \theta_\lambda \cdot \mu_\lambda \cdot I_\lambda \quad (22)$$

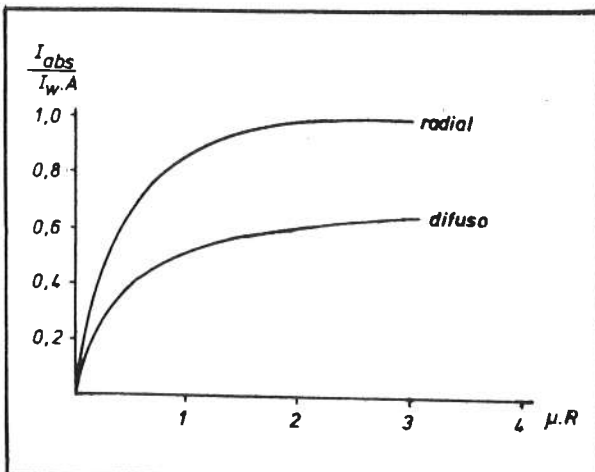


Figura 5: Intensidad de radiación absorbida en función del producto absorbancia por el radio.

Aplicando el modelo de radiación radial el modelo matemático presenta solución analítica. La concentración C del reactante varía con el tiempo de residencia t según la ecuación:

$$C = C^0 - \frac{2 \cdot t}{R} \cdot \sum \theta_\lambda \cdot I_{w,\lambda} \cdot (1 - \exp(-2 \cdot \mu_\lambda \cdot R)) \quad (23)$$

siendo C^0 la concentración en la entrada del reactor. Schechter y Wissler⁸ han desarrollado la solución analítica del modelo matemático utilizando el modelo de radiación radial, suponiendo régimen laminar y ecuación cinética de primer orden respecto a la intensidad absorbida y a la concentración de reactante. No obstante la solución que obtuvieron era una serie convergente muy compleja. Para cinéticas más complejas no existe solución analítica y deben realizarse cálculos numéricos.

NOMENCLATURA

- A = Superficie de la pared del reactor, m^2
- C_j = Concentración de la especie j , $kmol/m^3$
- C_j^0 = Concentración de la especie j en la entrada del reactor, $kmol/m^3$
- D_j = Coeficiente de difusión de la especie j , m^2/s
- I = Intensidad de radiación, $einstein/m^2 \cdot s$
- I_{abs} = Intensidad de radiación absorbida, $einstein/s$
- I_w = Intensidad de radiación en la pared del reactor, $einsteins/m^2 \cdot s$
- $I_{w,\lambda}$ = Intensidad de radiación de longitud de onda λ en la pared del reactor, $einsteins/m^2 \cdot s$
- I_λ = Intensidad de radiación de longitud de onda λ , $einsteins/m^2 \cdot s$
- L = Altura del reactor, m
- R = Radio del reactor, m
- R' = Semianchura de las bandas de radiación, m
- r = Coordenada radial, m
- r_j = Velocidad de generación de la especie j , $kmol/j/(m^3 \cdot s)$
- $r_{j,w}$ = Velocidad de generación de la especie j en la pared del reactor, $kmol/j/(m^2 \cdot s)$
- S = Número de componentes
- t = Tiempo de residencia, s
- v = Velocidad, m/s
- $v_{m\acute{a}x}$ = Velocidad máxima, m/s
- z = Coordenada axial, m
- μ_λ = Absorbancia correspondiente a la longitud de onda λ , m^{-1}
- θ_λ = Rendimiento cuántico para la longitud de onda λ , $mol/einstein$

BIBLIOGRAFIA

1. Esplugas, S. y Costa, J.: Quaderns d'Enginyeria, 2, 279 (1980).
2. Cassano, A.E.: Rev. Fctad. Ing. Quim. Universidad Santa Fé (Argentina), 37, 448 (1968).
3. Huff, J.E. y Walker, C.A.: A.I.Ch.E. Journal 8, (2), 193 (1962).
4. Jacob, S.M. y Dranoff, J.S.: A.I.Ch.E. Journal, 15, (1), 141 (1969).
5. Matsuura, R. y Smith, J.M.: A.I.Ch.E. Journal, 16, (2), 321 (1970).
6. Costa, J. y Vall, F.: Química e Industria, 18, (11), 11 (1972).
7. Jenson, V.G. y Jeffreys, G.V.: "Métodos matemáticos en Ingeniería Química", Ed. Alhambra, Pp 450-469 (1969).
8. Schechter, R.S. y Wissler, E.H.: Appl. Sci. Res., A9, 334 (1961).