

CALCULO DE FOTOREACTORES TUBULARES.

S. Esplugas Vidal (*)

Quaderns
d'enginyeria

4(1983)1 p. 115-125

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta el modelo matemático del fotorreactor tubular. Se estudian los modelos de radiación más importantes: el modelo radial y el modelo difuso. Finalmente se muestra el método general de resolución del modelo matemático así como su resolución en el caso de cinéticas sencillas suponiendo flujo en pistón.

SUMMARY

In this paper is presented the mathematical model of the tubular photoreactor. The two important models of radiation: radial and diffuse are studied. Finally is shown the general method of resolution of the mathematical model and its resolution for simple kinetics when the hypothesis of plug-flow is assumed.

(*) Departamento de Química Técnica. Facultad de Química.
Universidad de Barcelona.

INTRODUCCION

Una de las características peculiares de los fotorreactores tubulares es la necesidad de utilizar fuentes externas de radiación ultravioleta. Para un mejor aprovechamiento de la radiación emitida por fuentes de radiación suele usarse un reflector cilíndrico de sección elíptica. En uno de los ejes focales del cilindro elíptico se coloca a la fuente de radiación, por lo general una lámpara, y en el otro eje focal se sitúa al reactor. De esta forma, en teoría, todo rayo que sale de la lámpara incide en el reactor, ya sea directamente ya sea mediante reflexión en la carcasa cilíndrica. Esta configuración especial lámpara-reactor-reflector recibe el nombre de fotorreactor elíptico (Figura 1).

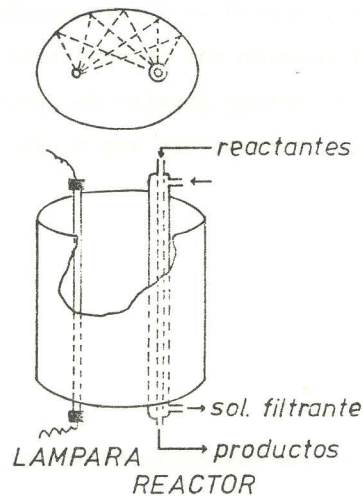


FIGURA 1.- El fotorreactor elíptico.

Lógicamente el reactor está fabricado en material transparente a la radiación ultravioleta como puede ser el cuarzo. Así mismo suele ir recubierto de una camisa por la que circula la solución filtrante que, además de eliminar ciertas bandas de radiación emitidas por la lámpara, se utiliza para la refrigeración del reactor.

Cuanto menor sea el diámetro del reactor mayor intensidad de radiación se obtendrá en el interior del mismo. No obstante el rendimiento energético de estos fotorreactores es mucho menor que el de los reactores fotoquímicos de mezcla perfecta donde la lámpara puede colocarse en el centro del reactor (1).

MODELO MATEMATICO

En un fotorreactor además de los balances de materias debe tenerse en cuenta el balance de radiación. El balance de radiación resulta de gran importancia debido a su influencia en la velocidad de reacción.

La aplicación del balance de materias a un componente j en condiciones de flujo incompresible y régimen estacionario conduce a (2):

$$-v \cdot \frac{\delta C_j}{\delta z} + D_j \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\delta}{\delta r} \left(r \cdot \frac{\delta C_j}{\delta r} \right) + \rho_j = 0 \quad (1)$$

en la que se ha despreciado el efecto de la difusión axial. v es la velocidad del fluido correspondiente a la posición radial r , C_j la concentración de la especie j , z la coordenada axial, D_j el coeficiente de difusión radial del componente j , y ρ_j la velocidad de generación del componente j .

Las condiciones límites de la ecuación 1 son:

-A la entrada del reactor la concentración de cada componente es conocida.

$$C_j(r, 0) = C_{j,0} \quad (2)$$

-En el centro de la conducción

$$\left[\frac{\delta C_j}{\delta r} \right]_{r=0} = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{D_j \cdot r} \int_0^r r \cdot \rho_j \cdot dr \quad (3)$$

límite que para reacciones fotoquímicas normales es igual a cero.

-En la pared del reactor si $\rho_{j,w}$ es la velocidad superficial de generación del componente j ,

$$\left[\frac{\delta C_j}{\delta r} \right]_{r=R} = - \frac{\rho_{j,w}}{D_j} \quad (4)$$

si no hay reacción en la pared $\rho_{j,w}$ es cero.

El balance de componente se simplifica si se adopta la hipótesis de flujo en pistón; entonces la expresión del balance de materias para el componente j resulta:

$$-q \cdot \frac{dC_j}{dz} + \int_0^R 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \rho_j \cdot dr = 0 \quad (5)$$

siendo q el caudal volumétrico del fluido.

Mediante un balance de radiación se podrá averiguar el valor de la cantidad de radiación absorbida en cada punto del reactor. Este valor interviene en el balance de componente a través de la ecuación cinética, ya que en una reacción fotoquímica la velocidad de reacción depende de la cantidad de radiación absorbida.

Dos son los modelos límites del balance de radiación: el modelo radial y el modelo difuso (Figura 2)

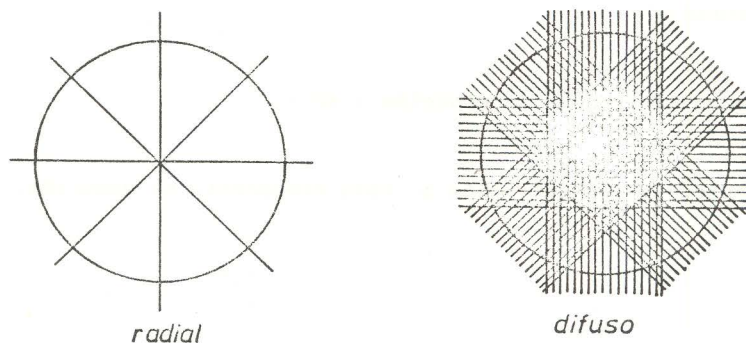


FIGURA 2.- Modelos de radiación

El modelo radial(3) presenta simetría radial a la radiación que incide en el reactor, de forma que a cada punto del reactor inciden dos rayos, uno que ha pasado por el centro del reactor y otro que aún no ha pasado por dicho centro. La expresión matemática del perfil de intensidades, si la absorbancia μ es constante, es:

$$I = \frac{I_w \cdot R}{r} \cdot \{ \exp(-\mu \cdot (R+r)) + \exp(-\mu \cdot (R-r)) \} \quad (6)$$

siendo I la intensidad de radiación en la coordenada radial r , e I_w el valor de la intensidad de radiación que llega directamente a la pared del reactor.

En la figura 3 se muestra el perfil de intensidades de radiación I/I_w para diversos valores del producto absorbancia por el radio $\mu \cdot R$ que resulta adimensional. Puede observarse que de acuerdo con la ecuación 6, en el centro del reactor la intensi-

dad de radiación tiende a infinito, y en la pared cuando no hay absorbanca de la radiación este valor tiende a 2. A medida que aumenta el producto adimensional $\mu.R$ el valor de I/I_w tiende a la unidad.

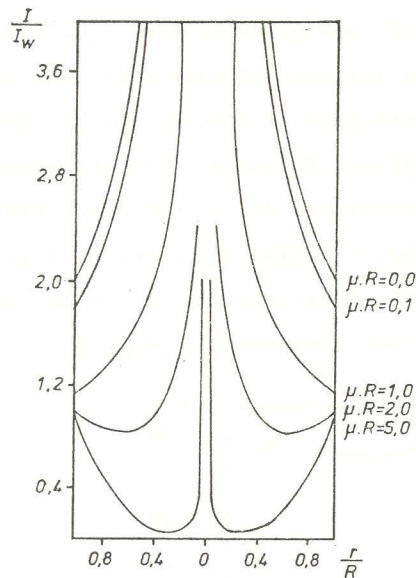


FIGURA 3.- Perfil de intensidades (modelo radial)

Este modelo radial es aplicable cuando puede considerarse a la lámpara como una línea situada exactamente en el eje focal del cilindro elíptico; siendo el reactor un cilindro que se halla perfectamente centrado en el otro eje focal.

En el modelo difuso se considera que la radiación proveniente de la lámpara está formada por bandas de rayos de igual anchura. Tal como se muestra en la figura 2 aparecen dos zonas en el reactor: la zona parcialmente difusa y la zona difusa. A cada punto de la zona difusa llega radiación de todas las direcciones, mientras que en la zona parcialmente difusa los rayos que llegan a cada punto se hallan contenidos en un cierto ángulo(4). El modelo radial puede considerarse como un caso particular del difuso en el que la anchura de las bandas de rayos paralelos tiende a cero.

Cuando el diámetro de la lámpara es del mismo orden que el del reactor, la zona difusa abarca todo el reactor, siendo la expresión matemática del perfil de intensidades :

$$I = \frac{I_w}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \{ \exp(-\mu \cdot x_1) + \exp(-\mu \cdot x_2) \} \cdot d\xi \quad (7)$$

siendo

$$x_1 = - r \cdot \cos\xi + (R^2 - r^2 \cdot \text{sen}^2\xi)^{1/2} \quad (8)$$

$$x_2 = + r \cdot \cos\xi + (R^2 - r^2 \cdot \text{sen}^2\xi)^{1/2} \quad (9)$$

En la figura 4 se muestra el perfil adimensional de intensidades de radiación en función del producto adimensional $\mu.R$ para el modelo difuso. Puede observarse que el perfil difiere mucho del resultante para el modelo radial. Así en el centro del reactor la intensidad presenta un mínimo. En ausencia de absorbentes de radiación el perfil de intensidades resulta independiente de la coordenada radial e igual a dos veces la intensidad directa en la pared. A medida que aumenta el producto adimensional $\mu.R$ la intensidad en la pared tiende a igualarse con la que le llega directamente y la intensidad en el centro tiende a ser cada vez más pequeña.

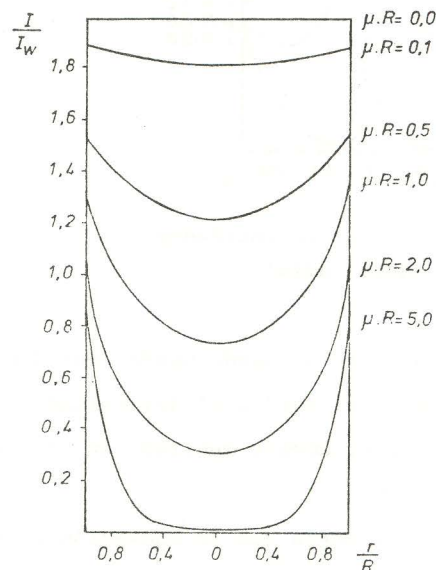


FIGURA 4.- Perfil de intensidades (modelo difuso)

RESOLUCION DEL MODELO

Dada la complejidad del modelo matemático la resolución del mismo suele realizarse numéricamente aproximando las derivadas parciales a diferencias finitas(5). Si se adopta la hipótesis de flujo de pistón y perfil de intensidades de acuerdo con el modelo de radiación radial, es posible resolver analíticamente el modelo matemático para ciertos casos simples tales como los que se estudiarán a continuación.

+ Fotocatálisis: Se tiene fotocatalisis cuando la sustancia que absorbe la radiación no se descompone por la acción de la radiación sino que cataliza a otra reacción. En

este caso la concentración de la especie absorbente de la radiación es constante a lo largo del reactor, con lo que la absorbancia μ se mantiene constante. Un ejemplo de fotocatalisis es la descomposición fotoquímica de soluciones acuosas de ácido oxálico en presencia de sales de uranilo. En esta reacción la sustancia absorbente de la radiación es el uranilo que provoca la descomposición del oxálico. Esta reacción, que es de orden cero respecto a la concentración de oxálico, resulta muy útil para el calibrado de los fotorreactores.

Para flujo en pistón, modelo de radiación radial, y cinética del tipo:

$$\rho = -k \cdot \mu \cdot I \cdot C^n \quad (10)$$

el modelo matemático presenta solución analítica. El producto intensidad de radiación por absorbancia $\mu \cdot I$ es el valor de la intensidad absorbida con dimensiones de concentración de fotones. Definiendo los parámetros adimensionales X , N , y T

$$X = \frac{C}{C_0} \quad (11)$$

una concentración adimensional en la que C_0 es la concentración a la entrada del reactor.

$$N = \mu \cdot R \quad (12)$$

una absorbancia adimensional

$$T = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot z \cdot I_w \cdot k \cdot C_0^{n-1}}{q} \quad (13)$$

una coordenada axial adimensional en la que el producto $2 \cdot \pi \cdot R \cdot z \cdot I_w$ es la radiación que ha entrado en el reactor desde la base hasta la altura z .

Usando las anteriores adimensiones el perfil de concentración viene dado por:

$$X = \exp\{-T(1 - \exp(-2 \cdot N))\} \quad (14)$$

para $n = 1$, y

$$X = \left[\frac{1}{1 + T(n-1)(1 - \exp(-2 \cdot N))} \right]^{1/(n-1)} \quad (15)$$

para $n \neq 1$

Caundo la reacción se de orden cero, $n=0$, entonces:

$$X = 1 - T(1 - \exp(-2.N)) \quad (16)$$

En la figura 5 se halla la representación gráfica de los perfiles de concentración para diversos valores de la absorbancia adimensional N . Puede apreciarse que a medida que aumenta la absorbancia adimensional aumenta la conversión en el reactor. Asimismo puede demostrarse que cuando la absorbancia del medio es elevada, así para valores de N superiores a dos, los términos exponenciales son despreciables frente a la unidad, con lo que las expresiones del perfil de concentración resultan más simples.

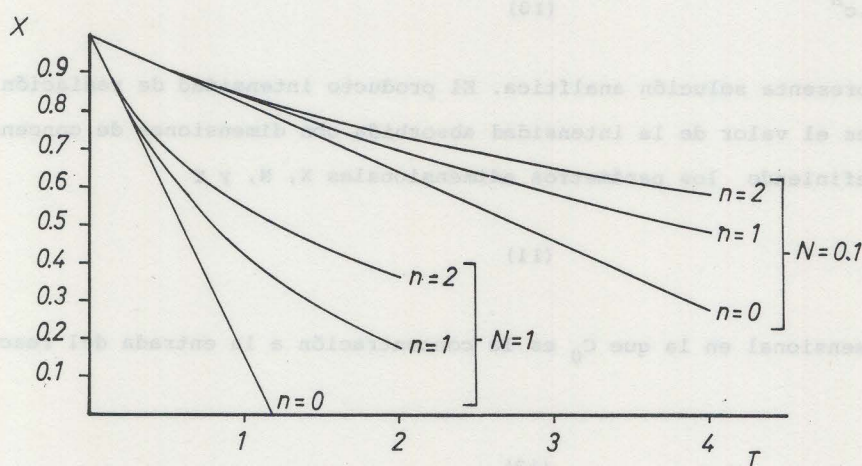


FIGURA 5.- Perfiles de concentración
(reacciones fotocatalíticas)

Puede apreciarse que si se aumenta la absorbancia del medio de reacción la conversión que se obtendrá será también mas grande.

+Cinética no fotocatalítica: En la mayoría de las reacciones fotoquímicas la sustancia que absorbe la radiación sufre también la reacción química con lo que su composición varía con el tiempo de reacción. En este caso puede suponerse a la absorbancia proporcional a la concentración

$$\mu = \epsilon.C \quad (17)$$

siendo ϵ el coeficiente de extinción molar.

Para flujo en pistón, modelo de radiación radial, y cinética del tipo:

$$\rho = -k.\epsilon.I.C^n \quad (18)$$

el perfil adimensional de concentración viene determinado por la ecuación diferencial:

$$\frac{dx}{dT} = -(1 - \exp(-2.N_0.X)).X^n \quad (19)$$

con la condición límite:

- para $T = 0, X = 1$

siendo N_0 la absorbancia adimensional en las condiciones de entrada al reactor; es decir:

$$N_0 = \epsilon.C_0.R \quad (20)$$

En el caso de que n sea igual a cero la ecuación 19 presenta solución analítica:

$$X + \frac{\ln(1-\exp(-2.N_0.X))}{2.N_0} = 1-T + \frac{\ln(1-\exp(-2.N_0))}{2.N_0} \quad (21)$$

En la figura 6 se halla representado este perfil adimensional de concentración para diversos valores de la absorbancia adimensional.

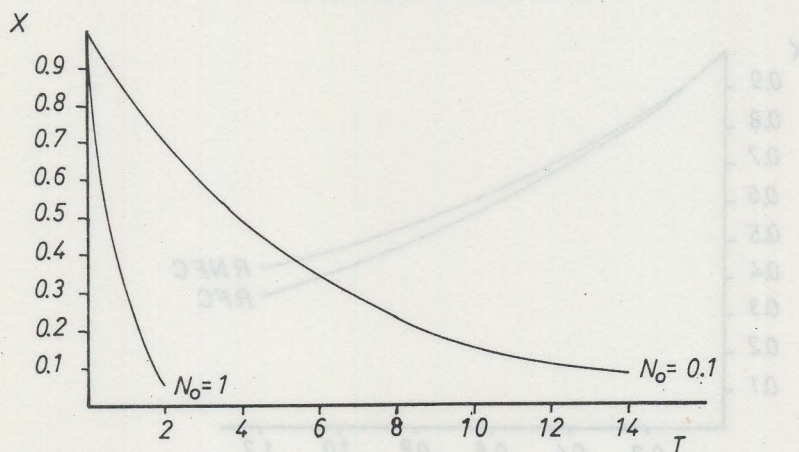


FIGURA 6.- Perfiles de concentración
(reacción no fotocatalítica)

Cuando el valor del orden de reacción n es diferente de cero la ecuación 19 debe resolverse por un método numérico como puede ser el de Runge-Kutta(6)

Resulta interesante la comparación entre los resultados obtenidos con una reacción fotocatalítica con los de su homóloga no fotocatalítica. Así en las figuras 7 y 8 se comparan las conversiones obtenidas para reacciones fotocatalíticas(RFC) y no fotocatalíticas (RNFC) en función de la altura del reactor.

En la figura 7 se representa el perfil adimensional de concentración para reacción fotocatalítica (RFC) y no fotocatalítica (RNFC) de orden cero con una absorbancia adimensional de la unidad. En la figura 8 se realiza la misma representación pero para una cinética de primer orden.

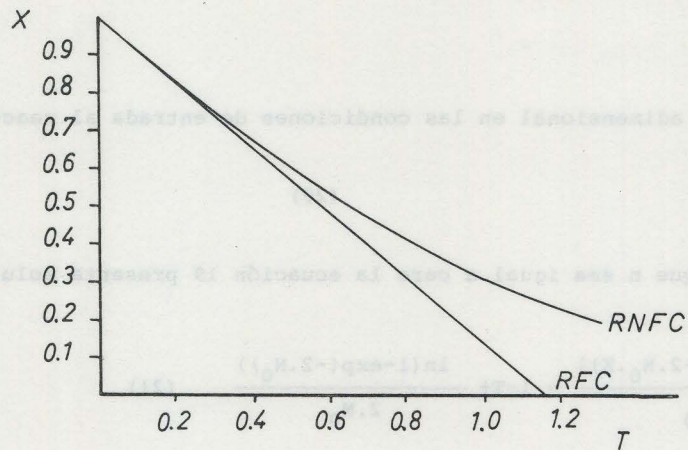


FIGURA 7.- Perfiles de concentración (cinética de orden cero)

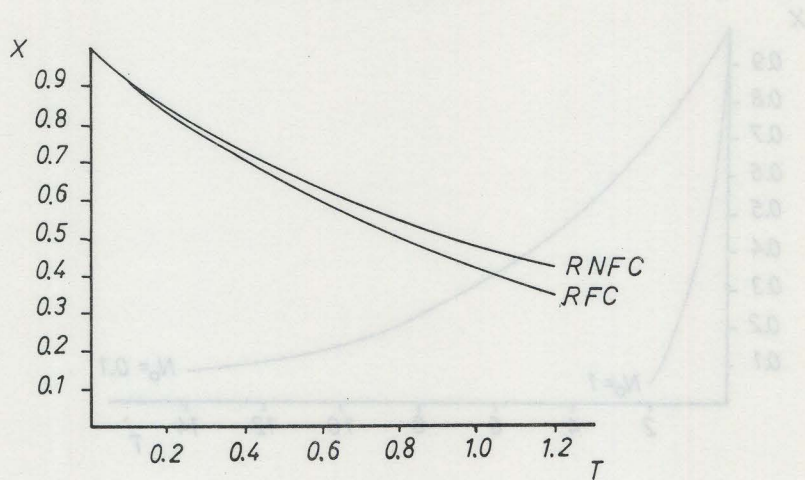


FIGURA 8.- Perfiles de concentración (cinética de primer orden)

Como puede apreciarse en las figuras 7 y 8 cuando la reacción es no fotocatalítica se obtiene una menor conversión. Esta discrepancia de valores aumenta a medida que aumenta la longitud adimensional T . Tanto para reacciones de orden cero (figura 7) como para de primer orden (figura 8) este efecto es apreciable. No obstante, a pequeños tiempos de residencia y valores bajos de la absorbancia adimensional, así para N menor que 0,1, la diferencia en conversiones no es apreciable.

NOMENCLATURA

C = Concentración, kmol/m^3
D = Coeficiente de difusión, m^2/s
I = Intensidad de radiación, $\text{einstein/m}^2\cdot\text{s}$
k = Constante cinética
N = Absorbancia adimensional
n = Orden de reacción
q = Caudal volumétrico, m^3/s
R = Radio del reactor, m
r = Coordenada radial, m
T = Coordenada axial adimensional
v = velocidad, m/s
X = Concentración adimensional
z = Coordenada axial, m
 ϵ = Coeficiente de extinción molar, m^2/kmol
 μ = Absorbancia, m^{-1}
 ρ = Velocidad de generación, $\text{kmol/m}^3\cdot\text{s}$

Subíndices

0 = entrada
j = componente
w = pared

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Esplugas, S.y Costa, J.;Quaderns d'enginyeria, 2, 279 (1980)
- 2.- Costa, J.y Vall, F.; Química e Industria, 18, (11), 11 (1972)
- 3.- Cassano, A.E.; Rev. Fctad. Ing. Quim. Sta FÉ (Argentina), 37, 448 (1972)
- 4.- Matsuura, T.y Smith, J.;A.I.Ch.E.Journal, 16, 2, 321 (1970)
- 5.- Jenson,V.G. y Jeffreys, G.V.; "Métodos Matemáticos en Ingeniería Química", Ed. Alhambra,pag.450-469 (1969)
- 6.- Kelly,L.G.;"Handbook of numerical methods and applications", Ed. Addison-Wesley Publishing Company,pag.187 (1967)