

# MODELADO DE UN REACTOR QUIMICO HOMOGENEO ACTIVADO CON RADIACION SOLAR EN EL RANGO ULTRAVIOLETA DEL ESPECTRO

Germán H. Rossetti<sup>1</sup>, Enrique D. Albizzati<sup>2</sup> y Orlando M. Alfano<sup>3</sup>

Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral. Santiago del Estero 2654. (3000) Santa Fe, Argentina.

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC, (CONICET-UNL). Güemes 3450. (3000) Santa Fe, Argentina.

## RESUMEN

Se modela el comportamiento de un reactor químico homogéneo y perfectamente mezclado, activado con radiación solar en el rango UV del espectro. El dispositivo es operado en forma discontinua e isotérmica a temperatura ambiente. Se analiza el comportamiento de una reacción química con cinética simple y conocida (reacción actinométrica), bajo distintas condiciones de operación y de irradiación del sol en la ciudad de Santa Fe.

## INTRODUCCION

En la actualidad se están realizando esfuerzos importantes y en distintas direcciones para hallar formas o métodos efectivos para la utilización y/o el almacenamiento de la energía solar. Una aplicación de mucho interés, es el uso de la radiación solar en el rango ultravioleta para producir la degradación de sustancias tóxicas presentes en aguas de desecho industrial o de consumo humano. Se sabe que la radiación UV natural o artificial produce la fotólisis homogénea de ciertos contaminantes presentes en el agua. Existen procesos donde este poder destructivo de la molécula es potenciado con el agregado de sustancias oxidantes como el ozono o el agua oxigenada. Entre los métodos más promisorios y atractivos para la destrucción de sustancias tóxicas, se encuentra también la fotocatalisis, reacción química heterogénea generada por la radiación UV y la incorporación de fotocatalizadores sólidos en suspensión

1 Becario del CONICET

2 Profesor de la UNL.

3 Profesor de la UNL. e Investigador del CONICET.

## MODELO TEORICO

### Problema de Radiación

En la Figura 1 se muestra un dibujo esquemático del reactor utilizado en este trabajo. En primer lugar se plantea la ecuación diferencial de transferencia radiativa en el interior del reactor, y las condiciones de contorno del sistema en  $x = 0$  y  $x = L$  :

$$\mu \frac{\partial I_k(x, \mu, \phi)}{\partial x} + K_k I_k(x, \mu, \phi) = 0 \quad 0 < x < L, \quad -1 \leq \mu \leq 1, \quad 0 < \phi < 2\pi \quad (1)$$

$$I_k(0, \mu, \phi) = [1 - \rho_a(\mu_i)] \delta(\mu - \mu_r) \delta(\phi - \phi_r) \frac{H_{D,k}}{\mu_r} + [1 - \rho_a(\mu')] n^2 \frac{H_{d,k}}{\pi} + \rho_i(\mu) I_k(0, -\mu, \phi) \quad \mu > 0 \quad (2)$$

$$I_k(L, -\mu, \phi) = \rho_B \frac{q_{B,k}}{\pi} \quad \mu > 0 \quad (3)$$

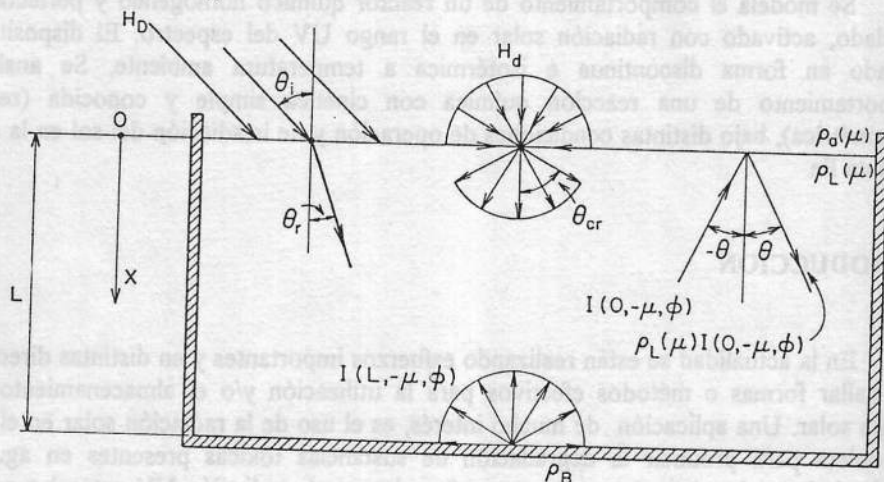


Figura 1 : Dibujo esquemático del reactor químico homogéneo.

Notar que en la pared de entrada de la radiación, se consideran los fenómenos de reflexión y refracción, tanto para la radiación directa como para la difusa (1). Se considera posteriormente un medio participativo homogéneo y unidimensional (1-D), en el cual se produce la absorción de la radiación y la reacción de fotodescomposición de una especie química conocida (2) (actinómetro). Finalmente, se supone reflexión difusa de la radiación en la superficie del fondo del dispositivo.

El espectro solar incidente es dividido en un número representativo de bandas de energía (k), y los parámetros de absorptividad molar de la radiación por parte de los

reactivos, y de rendimiento cuántico global de la reacción, se consideran en función de la longitud de onda (2).

Para la resolución del problema planteado es necesario conocer también, la radiación solar directa y difusa que incide sobre el reactor químico. Para ello se recurre al modelo de Bird y Riordan (3) que predice la radiación solar incidente en condiciones de cielo sin nubes. Este modelo permite obtener computacionalmente la irradiancia solar espectral directa y difusa, utilizando diferentes valores del ángulo cenital solar y distintos parámetros que caracterizan las condiciones atmosféricas.

La intensidad de radiación ( $I_k$ ) calculada de la resolución del sistema planteado permite obtener la Velocidad de Absorción de Energía Radiante (espectral y total) y el Flujo Neto de Radiación (espectral y total), ambos como una función de la posición espacial dentro del reactor. Estas variables son fundamentales para la formulación de la velocidad de reacción local y promedio en el volumen del dispositivo, y el posterior planteo y resolución del balance de materia en el reactor (4, 5).

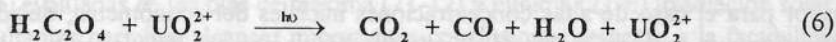
La Velocidad Local de Absorción de Energía Solar y el Flujo Neto de Radiación están definidos por las siguientes expresiones :

$$e_k^a(x) = K_k \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 I_k(x, \mu, \phi) d\mu \quad (4)$$

$$q_{N,k}(x) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 I_k(x, \mu, \phi) \mu d\mu \quad (5)$$

### Reacción Química

El actinómetro químico que se utiliza para modelar el reactor es el oxalato de uranilo, cuya reacción global de descomposición es la siguiente:



Este actinómetro se obtiene a partir de una mezcla de soluciones de sulfato de uranilo y ácido oxálico. La descomposición del ácido oxálico en función del tiempo, puede ser analizada por titulaciones con permanganato de potasio.

Para evaluar la variación de la concentración del actinómetro químico con el tiempo, se plantea el balance de materia dentro del reactor, resultando para el ácido oxálico la ecuación diferencial y la condición inicial siguientes :

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = - \left\langle \sum_{k=1}^{N_B} \phi_k e_k^a(x) \right\rangle_L \quad (7)$$

$$C_i = C_i^0 \quad t = 0 \quad (8)$$

Resolviendo la ecuación diferencial, se obtiene la expresión de la variación de la concentración del ácido oxálico en función del tiempo. Usando el concepto de Velocidad de Absorción de Energía Solar y Flujo Neto de Radiación, respectivamente, se obtienen las expresiones :

$$C_i = C_i^0 - \left\langle \sum_{k=1}^{N_B} \phi_k e_k^a(x) \right\rangle_L t \quad (9)$$

$$C_i = C_i^0 - \frac{1}{L} \sum_{k=1}^{N_B} \phi_k [q_{N,k}(0) - q_{N,k}(L)] t \quad (10)$$

El modelo matemático formulado se resuelve computacionalmente en dos etapas: (i) obtención de la radiación solar directa y difusa incidente sobre la superficie del reactor, y (ii) evaluación de la velocidad de absorción de energía solar y de la velocidad de reacción en el interior del reactor.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Figura 2 se muestran resultados representativos de la variación local de absorción de energía solar con la posición, a distintas concentraciones iniciales del actinómetro., para un día y ángulo cenital determinado. En esta figura se observa que la variación de la Velocidad Local de Absorción de Energía Solar con la posición resulta mayor para el caso de altas concentraciones iniciales del actinómetro, debido a la elevada absorción que presenta el mismo. Puede notarse una brusca disminución de esta variable en la región próxima a la entrada de radiación del reactor. Posteriormente, la variación es más suave y prácticamente no se aprecian cambios importantes después de los primeros 10 a 15 milímetros del reactor. Para concentraciones de actinómetro más bajas, las variaciones espaciales son poco significativas.

La importancia de estos resultados reside en que permiten realizar un prediseño del dispositivo experimental. Es decir, de acuerdo a la concentración inicial adoptada para el actinómetro, es posible estimar la profundidad óptima del reactor de manera de aprovechar al máximo la energía solar disponible.

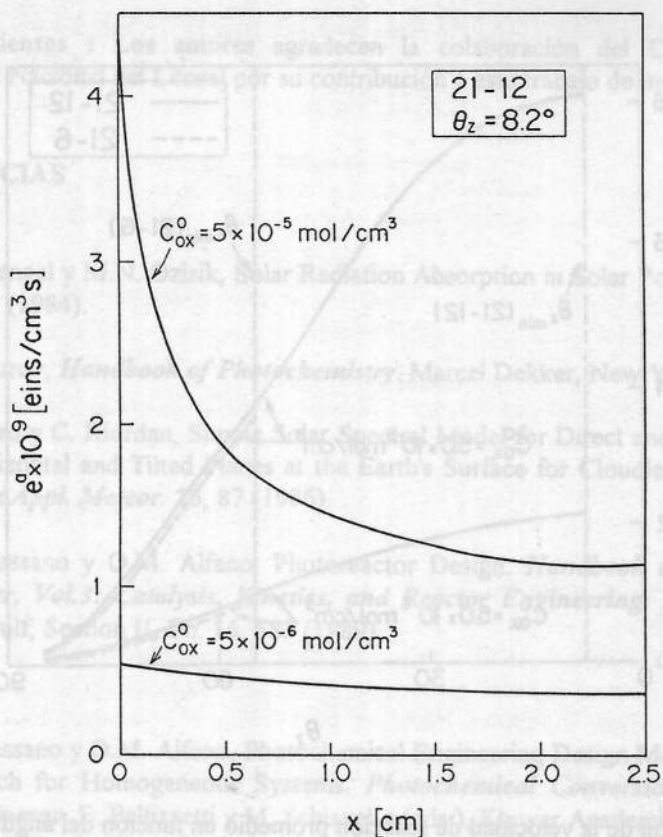


Figura 2 : Variación de la velocidad local de absorción de energía solar con la posición, a distintas concentraciones iniciales del actinómetro.

En la Figura 3 se muestra la variación de la Velocidad de Reacción Promedio en el reactor en función del ángulo cenital para diferentes concentraciones iniciales del actinómetro, evaluadas en los días de máxima (21-12) y mínima (21-6) irradiación solar. Los valores resultantes permiten alcanzar importantes conclusiones respecto a la factibilidad del proceso y al comportamiento del sistema químico abordado.

El cómputo de la velocidad de reacción promedio y la posterior resolución del correspondiente balance de materia, posibilitan la obtención de los resultados conversión vs. tiempo para a la reacción química elegida, utilizando diferentes condiciones operativas del sistema. En base a estas predicciones, se puede realizar la estimación del tiempo necesario para lograr una determinada conversión del proceso químico considerado.

Esta información será de suma utilidad para una futura etapa de verificación del modelo desarrollado, ya que permitirá realizar el prediseño del dispositivo experimental y la programación de las correspondientes corridas de laboratorio a escala banco.

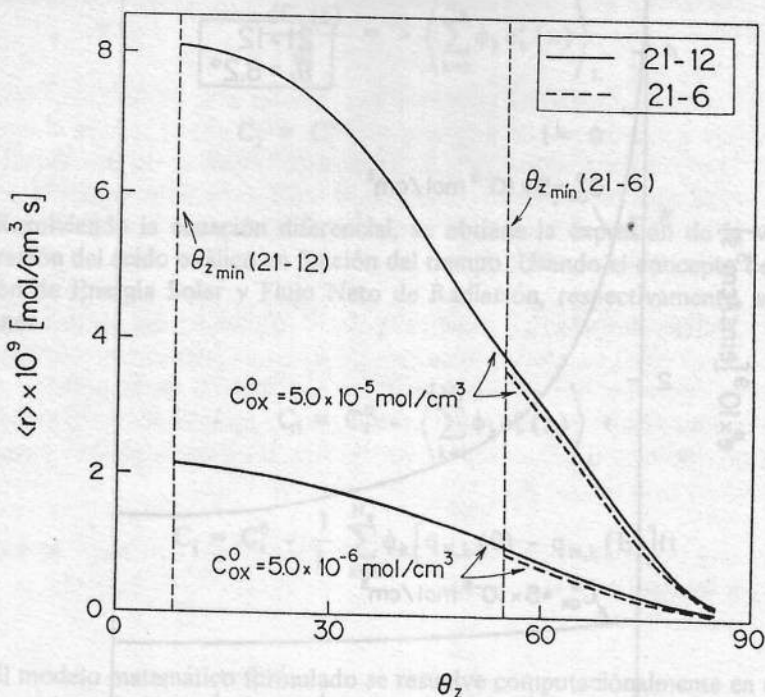


Figura 3 : Variación de la velocidad de reacción promedio en función del ángulo cenital para diferentes concentraciones iniciales del actinómetro.

## NOMENCLATURA

$C_i$	concentración molar del compuesto i.
$C_i^0$	concentración molar inicial del actinómetro.
$e_k^a$	velocidad volumétrica local de absorción de energía radiante
$H_D$	flujo de radiación directa incidente sobre el reactor
$H_d$	flujo de radiación difusa incidente sobre el reactor.
$I(x, \mu, \phi)$	intensidad de radiación.
$L$	profundidad del reactor químico
$n$	índice de refracción.
$t$	tiempo.
$\rho$	reflectividad
$\phi_k$	rendimiento cuántico en la banda de longitud de onda k.
$K$	coeficiente de absorción volumétrica de la radiación
$\theta_z$	ángulo cenital.
$\langle r \rangle$	velocidad de reacción promedio en el reactor.

**Agradecimientos** : Los autores agradecen la colaboración del CONICET y de la Universidad Nacional del Litoral por su contribución a este trabajo de investigación.

## REFERENCIAS

- 1 - Y.A. Cengel y M.N. Ozisik, Solar Radiation Absorption in Solar Ponds. *Solar Energy*. **33**, 581 (1984).
- 2 - S.L. Murov, *Handbook of Photochemistry*. Marcel Dekker, New York (1973).
- 3 - R.E. Bird y C. Riordan, Simple Solar Spectral Model for Direct and Diffuse Irradiance on Horizontal and Tilted Planes at the Earth's Surface for Cloudless Atmospheres. *J. Climate Appl. Meteor.* **25**, 87 (1986).
- 4 - A.E. Cassano y O.M. Alfano, Photoreactor Design. *Handbook of Heat and Mass Transfer, Vol.3: Catalysis, Kinetics, and Reactor Engineering*. N.P. Cheremisinoff (ed.), Gulf, Section II, Ch. 16, 583 (1989).
- 5 - A.E. Cassano y O.M. Alfano, Photochemical Engineering Design Methods. A Rigorous Approach for Homogeneous Systems. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. E. Pellizzetti y M. Schiavello (eds.), Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands, 623 (1991).