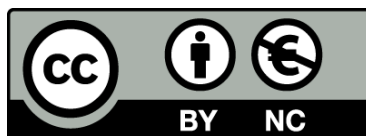




UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Contribución al estudio de los fotorreactores de mezcla perfecta

Santiago Esplugas Vidal



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0. Spain License.**

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

FACULTAD DE QUIMICAS

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS FOTORREACTORES

DE MEZCLA PERFECTA

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700448234

Memoria que para optar al
grado de Doctor en Ciencias
Sección de Químicas presenta

SANTIAGO ESPUGAS VIDAL

Barcelona, octubre de 1973

A. 38.245

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Técnica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. José Costa Lopez, a quien deseo expresar aquí mi sincero agradecimiento por sus valiosos consejos y su constante estímulo.

Deseo expresar mi gratitud al Dr. D. Francisco Vall Garriga, por los numerosos consejos y ayuda prestada durante la realización de este trabajo.

Asimismo me es grato expresar mi agradecimiento a todos mis compañeros, por su ayuda en el desarrollo de mi labor.

Finalmente quiero agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la Beca del Plan para Formación de Personal Investigador concedida durante la realización del presente trabajo.

I N D I C E

1 .-	RESUMEN	1
2 .-	INTRODUCCION	3
2.1 .-	FUNDAMENTOS DE LA INGENIERIA DE LAS REACCIONES FOTOQUIMICAS	6
2.1.1 .-	Fuentes de radiación ultravioleta	6
2.1.2 .-	Tipos de reactores fotoquímicos	14
2.1.3 .-	Procesos fotoquímicos	19
2.1.4 .-	El fotorreactor anular continuo de mezcla perfecta	24
2.2 .-	DESCRIPCION DE LAS REACCIONES FOTOQUIMICAS ESTUDIADAS EN ESTE TRABAJO	30
2.2.1 .-	Descomposición fotoquímica del ácido oxálico en presencia de sales de uranilo	30
2.2.2 .-	Descomposición fotoquímica del ácido fórmico	32
2.3 .-	OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGA- CION	36
3 .-	METODOS DE ANALISIS Y CALCULO DE FOTORREACTORES ANULARES CONTINUOS DE MEZCLA PERFECTA DESARRO- LLADOS EN ESTE TRABAJO	40
3.1 .-	CALCULO DEL PERFIL DE INTENSIDADES	41
3.1.1 .-	Modelo lineal radial	42
3.1.2 .-	Modelo cilíndrico radial no extenso	45
3.1.3 .-	Modelo cilíndrico radial extenso	48

3.1.4 .-	Modelo lineal esférico	50
3.1.5 .-	Modelo cilíndrico esférico no extenso	52
3.1.6 .-	Modelo cilíndrico esférico extenso	54
3.2 .-	EFFECTO DE LA REFRACCION	58
3.3 .-	EFFECTO DE LA REFLEXION EN LA PARED EXTERNA DEL REACTOR	61
3.3.1 .-	Modelo radial	61
3.3.2 .-	Modelo difuso	62
3.4 .-	BALANCE DE MATERIAS PARA UNA CINETICA GENERAL	66
4 .-	DESCRIPCION DE LA INSTALACION	70
5 .-	PROCEDIMIENTO	77
6 .-	RESULTADOS Y DISCUSION DE LOS MISMOS	80
6.1 .-	RESULTADOS OBTENIDOS POR ORDENADOR	80
6.1.1 .-	Comprobación del programa por compara- ción con resultados obtenidos por otros autores	81
6.1.2 .-	Influencia del efecto de la refracción	85
6.1.3 .-	Influencia del efecto de la reflexión	91
6.1.4 .-	Influencia de la variación de la absor- bancia	99
6.1.5 .-	Influencia de la variación del radio externo del fotorreactor	106
6.1.6 .-	Posición óptima de la lámpara	109
6.1.7 .-	Relación óptima anchura-altura del fotorreactor	110
6.2 .-	RESULTADOS OBTENIDOS EN LA INSTALACION EXPE- RIMENTAL	115
6.2.1 .-	Determinaciones actinométricas me- diante el sistema oxálico-uranilo	115

5.2.2 .-	Efecto de las soluciones filtrantes sobre el sistema oxálico-uranilo	121
6.2.3 .-	Cinética de la fotodescomposición del ácido fórmico	132
7 .-	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	142
7.1 .-	CONCLUSIONES	142
7.2 .-	RECOMENDACIONES	144
8 .-	APÉNDICE	145
8.1 .-	PROGRAMA PARA ORDENADOR SEGUN EL METODO DESA- ROLLADO EN LAS SECCIONES 3.1, 3.3 Y 3.4	145
8.2 .-	PROGRAMA PARA ORDENADOR SEGUN EL METODO DESA- ROLLADO EN LA SECCION 3.2	160
9 .-	NOMENCLATURA	164
10 .-	BIBLIOGRAFIA	168

1. RESUMEN

El objeto del presente trabajo es el desarrollo, resolución y comprobación experimental de un modelo matemático para el cálculo de fotorreactores anulares de mezcla perfecta operando en continuo. Este tema incluido en una de las líneas de investigación de este Departamento, complementa un trabajo anterior sobre fotorreactores tubulares realizado por el Dr. Francisco Vall Garriga (18) para la obtención de su grado de doctor.

La Introducción se halla dividida en tres Secciones. En la primera se tratan los fundamentos de ingeniería de las reacciones fotoquímicas, es decir las fuentes de radiación ultravioleta existentes en la actualidad, los procesos fotoquímicos industriales y los principales diseños de fotorreactores, finalizando con un estudio sobre el estado de conocimientos sobre el fotorreactor objeto de este trabajo en el inicio de la investigación. Los antecedentes de la parte experimental se describen en la segunda Sección, y los objetivos del presente trabajo se mencionan en la tercera Sección.

El Capítulo 3 contiene los métodos de análisis matemático y cálculo del fotorreactor anular continuo de mezcla perfecta, centrándose principalmente en el cálculo del perfil de intensidades, que es la diferencia esencial con los reactores de mezcla perfecta convencionales. En la Sección 3.1 se describe el modelo matemático del balance de radiación atendiendo a las consideraciones geométricas del sistema lámpara-reactor y al tipo de emisión de la fuente de radiación. En la Sección 3.2 se potencia dicho modelo considerando la refracción que sufren los rayos ultravioleta al cambiar de medio y en la Sección 3.3 el efecto de cubrir exteriormente al reactor con un material re-

flectante. Finalmente en la Sección 3.4 se completa el modelo matemático del fotorreactor realizando un balance de materias para cualquier ecuación cinética función del perfil de intensidades.

En el Capítulo 4 se describe la instalación experimental usada en este trabajo y en el Capítulo 5 la metodología a seguir para la realización de los experimentos.

Los resultados experimentales se muestran en el Capítulo 6 que se ha dividido en dos Secciones. La Sección 6.1 comprende los resultados obtenidos mediante la simulación de un proceso usando un ordenador; de este modo se han estudiado los efectos de los diversos parámetros del modelo matemático, la validez de ciertas hipótesis simplificativas, la optimización de fotorreactores, etc... En la Sección 6.2 se exponen los resultados obtenidos en la instalación experimental: actinometría mediante la descomposición fotoquímica del ácido oxálico en presencia de sales de uranilo, el efecto de diversas soluciones filtrantes sobre la reacción anterior y la fotodescomposición de soluciones acuosas de ácido fórmico.

Las conclusiones a que se ha llegado se exponen en el Capítulo 7 así como varias recomendaciones para trabajos posteriores.

Los listados de los programas de cálculo matemático utilizados en este trabajo se muestran en el Apéndice junto con unas notas explicativas sobre su funcionamiento. Finaliza esta Memoria con la exposición de la nomenclatura utilizada y la Bibliografía consultada.

2. INTRODUCCION

Las reacciones a escala industrial son frecuentemente controladas y realizadas por medio de catálisis o adición de energía. Entre las formas de esta energía cabe consignar a la energía térmica y a la energía radiante. De esta última tiene especial interés la zona del espectro electromagnético que abarca la región ultravioleta (2.000-4000 Å) y la región visible (4000-7000 Å), zona de estudio de la fotoquímica, en la que la adición de energía radiante a un sistema produce moléculas electrónicamente excitadas pudiendo dar lugar a reacciones químicas. Las energías correspondientes a estas longitudes de onda varían de 30 a 140 Kcal., valores del orden de las energías de activación de muchas reacciones químicas.(Figura 2.1)

Hay dos características en la irradiación de sustancias químicas que tienen un particular interés industrial:

- La primera es que la activación fotoquímica puede utilizarse para aumentar la velocidad de reacción sin cambio alguno en la naturaleza de los productos. Así tenemos la cloración de metano que fotoquímicamente puede llevarse a cabo a bajas temperaturas y altas velocidades de reacción, evitando posibles explosiones si las temperaturas fuesen elevadas (64).

- La segunda característica es su efecto específico en el curso de la reacción. Así la cloración de tolueno en la cadena metílica puede lograrse fotoquímicamente, evitando la cloración en el anillo bencénico (74). Análogamente la adición de sulfuro de hidrógeno a α -olefinas para la obtención de mercaptanos primarios más interesantes desde el punto de vista industrial (78).

En la actualidad el camino fotoquímico presenta ciertos inconvenien-

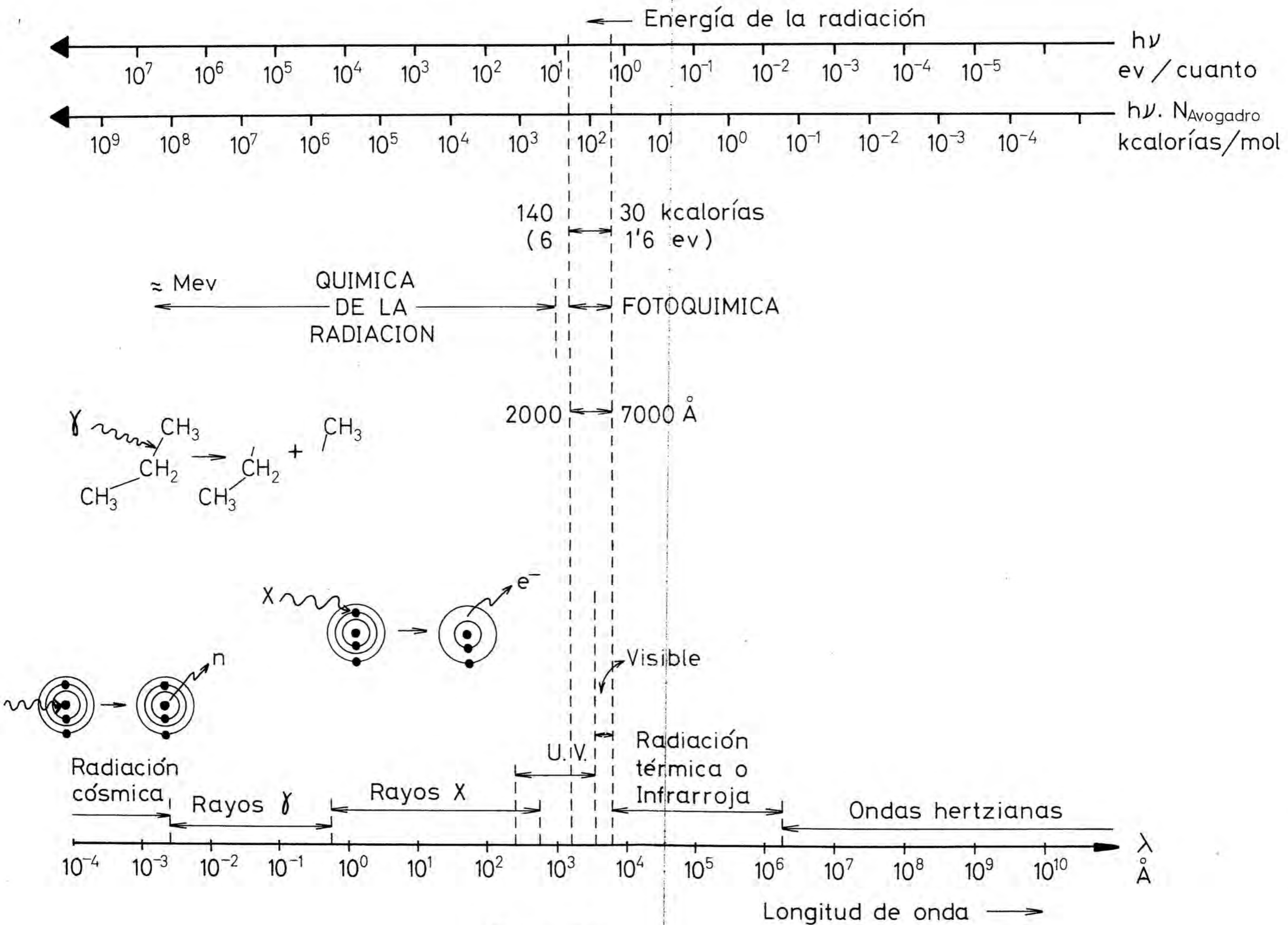


Figura 2.1

tes debido al equipo especial que usan los fotorreactores. Así se tiene el costo elevado de los materiales transparentes a la radiación ultravioleta, el costo de producción de energía ultravioleta, agravado con el problema de que no toda la radiación que emite una lámpara se aprovecha para la reacción y la relativa corta vida media y no muy elevada intensidad de radiación de dichas lámparas.

A pesar de esto, la gran ventaja del efecto específico de la radiación ultravioleta (y visible) evitando formación de subproductos favorece el uso de los reactores fotoquímicos en varios procesos.

A continuación se estudiarán los diversos tipos de fuente de radiación electromagnética de que se dispone en la actualidad, los diversos tipos de reactores fotoquímicos que se conocen y los principales procesos fotoquímicos utilizados actualmente en la industria. Finalmente se realizará un estudio histórico sobre el fotorreactor anular continuo de mezcla perfecta.

En un segundo Apartado se comentarán las reacciones fotoquímicas estudiadas en este trabajo.

2.1 .- FUNDAMENTOS DE LA INGENIERIA DE LAS REACCIONES FOTOQUIMICAS

2.1.1 .- Fuentes de radiación ultravioleta

Puesto que la luz debe ser absorbida para efectuar un cambio fotoquímico, el tipo de fuente luminosa a usar vendrá determinado por el espectro de absorción de los reactantes. Por tanto la primera etapa a realizar consistirá en la determinación del espectro de absorción ultravioleta y visible de los reactantes, preferentemente en el mismo estado físico en el cuál sus propiedades fotoquímicas van a ser estudiadas. Mediante el estudio de dicho espectro se podrá deducir la zona de longitudes de onda de trabajo.

Para su utilidad industrial una fuente de radiación deberá tener las siguientes características: alta intensidad en la longitud de onda deseada, larga vida, dimensiones geométricas adecuadas para el proceso considerado, estabilidad, mínimo coste del equipo auxiliar necesario y facilidad de operación.

A continuación se mencionarán brevemente las lámparas de vapor de mercurio, la luz solar, los arcos de plasma y los materiales radioactivos, que constituyen las fuentes actuales de radiación más importantes. Así mismo se tratará de los filtros de radiación y sus aplicaciones.

(i) Lámparas de vapor de mercurio

Las lámparas de vapor de mercurio son los dispositivos más comúnmente usados para la generación de luz ultravioleta. Dicha radiación se genera mediante el paso de corriente eléctrica entre dos electrodos separados por un gas o vapor. La intensidad y distribución de longitudes de onda de esta radiación dependerá de la naturaleza y presión del gas o vapor. Generalmente se usa vapor de mercurio a diferentes presiones debido a poseer un espectro rico en la zona ultravioleta, su relativa inercia y no reaccionar con los electrodos ni atacar al vidrio. A veces cuando interesa obtener ciertas rayas del espectro se usan lámparas de vapor de mercurio con otro gas, así te-

nemos las lámparas de mercurio con yodo con líneas de emisión de 2000 Å y 2100 Å y las de mercurio con xenon con líneas de emisión de 1000 Å y 1300 Å. Lámparas con otros gases (vapor de sodio, helio, etc...) son relativamente poco importantes.

Atendiendo a la presión existente en el interior de las lámparas suelen dividirse en: arcos de baja, media y alta presión.

- Las lámparas de mercurio de baja presión operan a temperatura ambiente con una presión de vapor en el interior de la lámpara de 10^{-3} mm. de mercurio, emitiendo dos líneas principales de radiación a 2536,5 Å y 1849 Å, líneas que son interesantes para iniciar reacciones fotosensibilizadas con mercurio. La refrigeración de estas lámparas suele hacerse con aire debido a su bajo desprendimiento de calor. Su vida media es relativamente grande variando de 9500 a 12000 horas.

- Las lámparas de mercurio de media presión operan a 1 atm. de presión o un poco más. Emite en una gama de frecuencias más amplia, hallándose sus líneas principales en 2537, 3130, 3650, 4047, 4358, 5461 y 5780 Å, tal como muestra la figura 2.2. Dichas lámparas no sirven para iniciar reacciones catalizadas por mercurio, pero son útiles en los otros tipos de trabajos. Su refrigeración suele hacerse con aire, siendo su vida media de alrededor de 1000 horas.

- Las lámparas de mercurio de alta presión son las más importantes desde el punto de vista industrial, debido a ser mayor su potencia lumínica. Operan a presiones entre 2 y 110 atm., por lo que generalmente constan de un tubo de cuarzo de pequeño diámetro y pared gruesa rodeado de otro tubo de vidrio que hace las funciones de filtro de radiación, aislante de calor, y protector en caso de rotura del tubo de cuarzo. Emite en una gama de frecuencias muy amplia pudiéndose casi considerar su espectro como continuo. Según sea la presión de la lámpara la refrigeración será por aire o por agua, siendo su duración bastante corta de 100 a 200 horas.

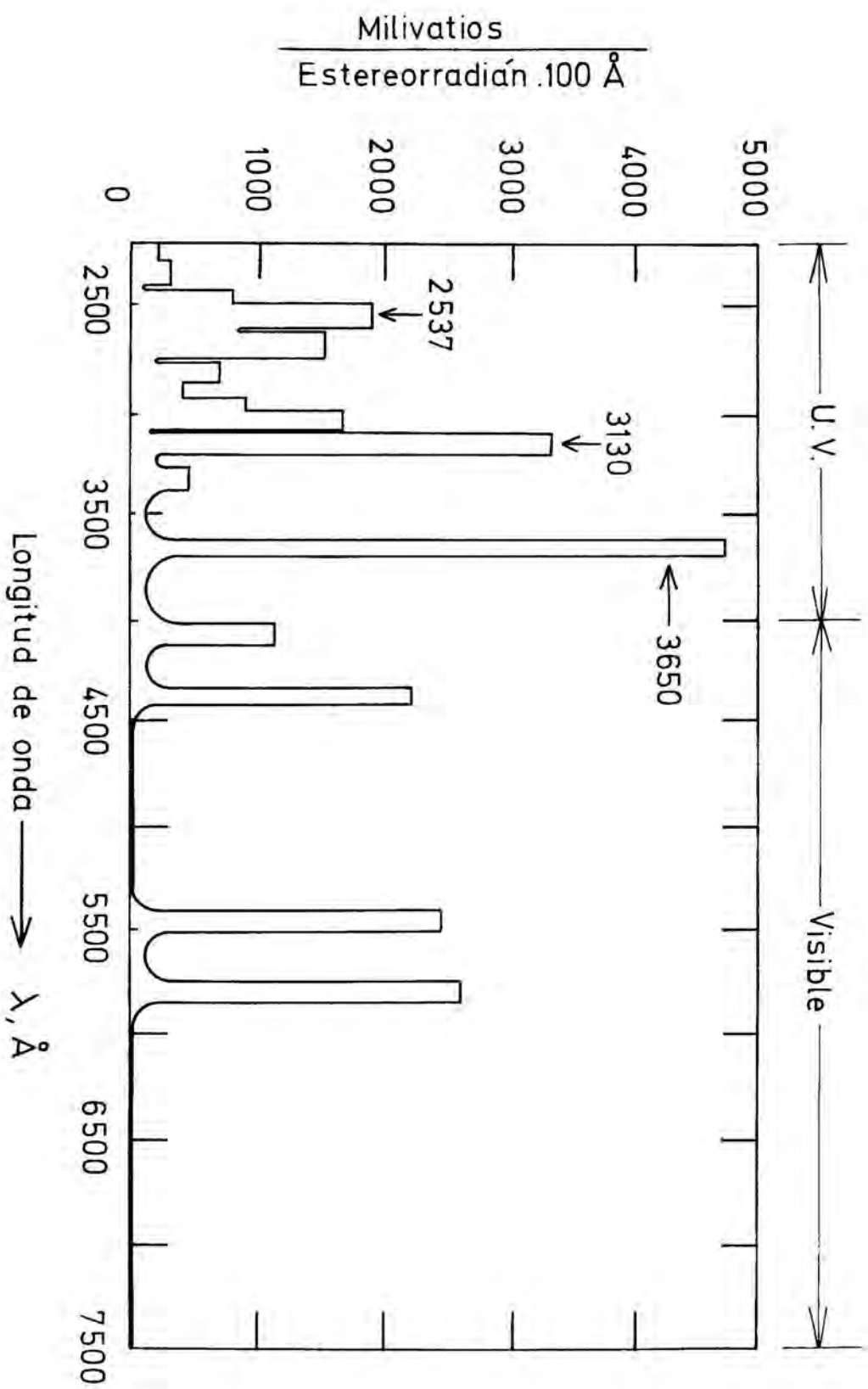


Figura 2.2

El dispositivo de arranque de las lámparas de vapor de mercurio consiste generalmente en un transformador de gran reactancia que suministra el alto voltaje inicial para el arranque y una reactancia en serie con la lámpara que compensa la relación Voltio-Amperio negativa para los arcos (Figura 2.3).

Para una ampliación de este tema puede consultarse la bibliografía citada al final del trabajo, concretamente (1),(2),(3),(4),(12),(13), (104) y los catálogos de los fabricantes de lámparas de este tipo.

(ii) Luz solar

Para algunas síntesis el Sol puede ser usado como fuente de radiación. La radiación procedente del Sol que recibimos en la superficie de la Tierra se extiende desde los 3000 Å al infrarrojo lejano; sólo un 4% de la energía total se halla por debajo de los 4000 Å (zona ultravioleta). No obstante la distribución de energía solar en la superficie de la Tierra varía con la latitud, elevación, claridad de la atmósfera, hora del día y estación del año (3). La figura 2.4 muestra un valor medio de la distribución espectral del Sol al nivel del mar y por encima de la atmósfera.

Es evidente que las lámparas comerciales pueden dar más intensidad por unidad de área que la luz solar no condensada (aproximadamente $1,19 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$). La condensación de la luz puede lograrse mediante el uso de espejos parabólicos. Estos dispositivos reciben el nombre de hornos solares (5),(6),(7) y necesitan perfeccionarse para que sean útiles en fotoquímica industrial. Es preferible el uso de la luz solar como fuente de calor.

(iii) Arcos de plasma

La necesidad de la utilización de fuentes de luz ultravioleta de gran intensidad, imposible de lograr con las lámparas de mercurio indujo a la investigación de otros sistemas de producción de radiación ultravioleta.

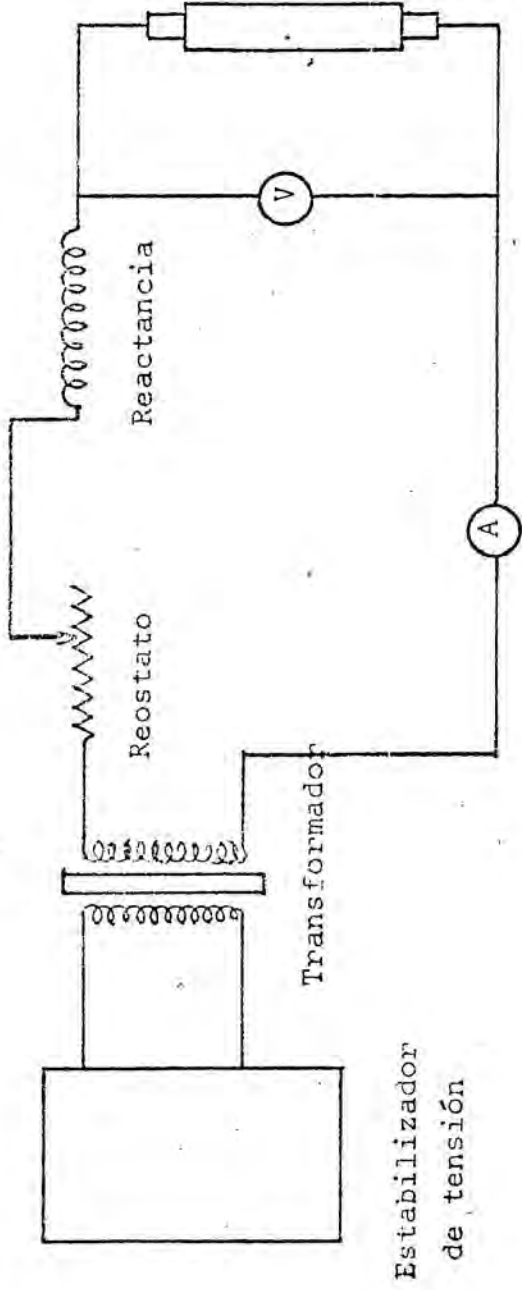


Figura 2.3

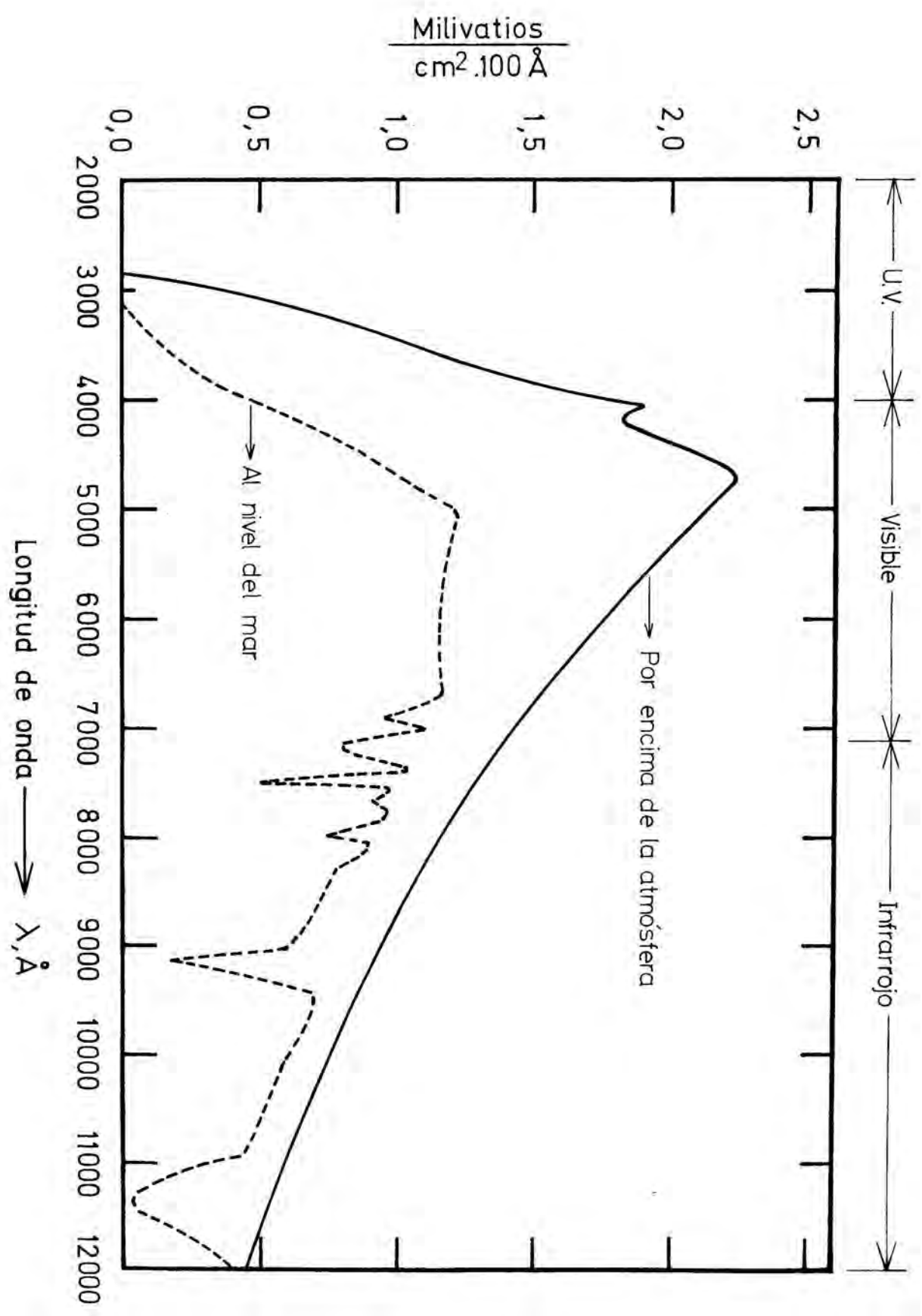


Figura 2.4

Los arcos más modernos son los arcos de plasma, utilizados en soldadura y que desde 1963 se usan como fuentes de luz ultravioleta (8). El plasma o cuarto estado de la materia es una mezcla de electrones libres, iones positivamente cargados y algunas moléculas neutras. Una de las características del plasma es la emisión de energía radiante. La clase de radiación viene determinada por el gas o la mezcla de gases. Así, sobre el argón, por ejemplo, produce el rendimiento máximo de energía entre los 3000 A° y 5000 A°.

Por ejemplo, actualmente se está estudiando su uso en la cloración del anhídrido sulfuroso en escala planta piloto (9).

(iv) Materiales radioactivos y laser

Los materiales radioactivos se emplean generalmente en el campo de la química de la radiación (117). No obstante empieza a adquirir cierta importancia el aprovechamiento de los residuos de ciertos materiales radioactivos (cobalto-60, cesio-137, estroncio-90, etc...) para la fotoquímica. Mediante el recubrimiento de estos residuos con materiales fluorescentes puede obtenerse energía ultravioleta.

Cabe señalar finalmente el posible uso del laser como fuente de gran intensidad de radiación y la ventaja de ser monocromática.

(v) Filtros de radiación

Se ha visto que todas las fuentes de radiación, a excepción del laser, emiten en una amplia gama de frecuencias. Para una reacción fotoquímica dada suele ser interesante, a veces, eliminar de la fuente de radiación ciertas bandas nocivas que dan lugar a reacciones secundarias con la consiguiente impurificación de los productos de reacción. Esta eliminación se logra mediante el uso de filtros de radiación (1),(3),(13),(32). Los más importantes desde el punto de vista industrial son los vidrios. En la figura 2.5 se puede observar el poder de transmisión a diferentes longitudes de onda de varios vidrios industriales corrientes. Existe además una amplia gama de

Transmisión de diferentes materiales ópticos de 1mm. de espesor

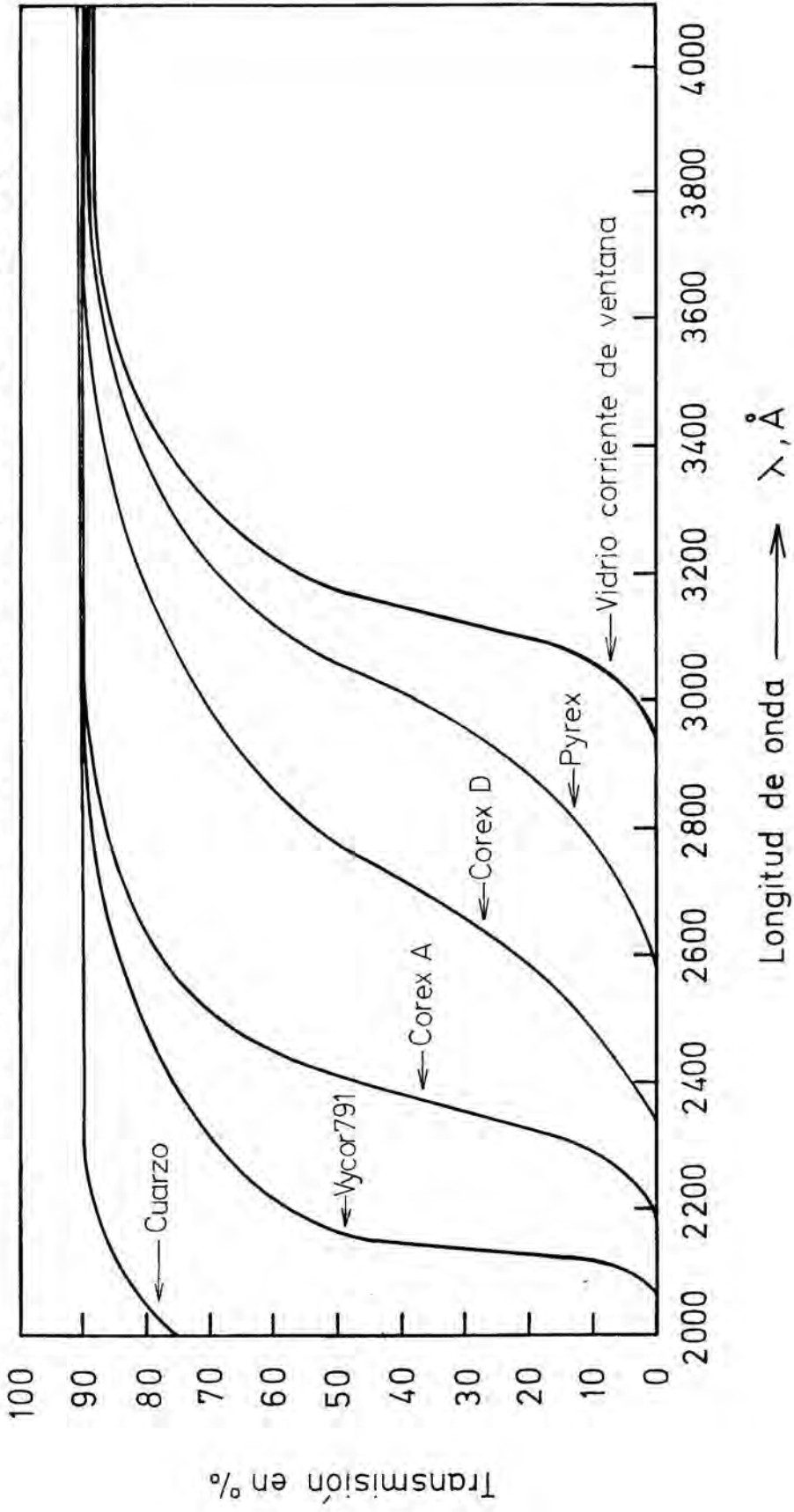


Figura 2.5

vidrios especiales y otros materiales ópticos (plexiglas, copolímeros de acetato de vinilo, etc...) disponibles en el mercado.

También suelen usarse como filtros de radiación soluciones de sales de ciertos cationes, tales como Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , etc..., a diferentes concentraciones.

2.1.2 .- Tipos de reactores fotoquímicos

Análogamente a los reactores convencionales, los reactores fotoquímicos atendiendo al modo de operar se pueden clasificar en discontinuos y continuos.

(i) Fotorreactores discontinuos

Los fotorreactores discontinuos se usan casi exclusivamente para reacciones de bajo rendimiento cuántico ($\Phi = \text{n}^\circ \text{ de moléculas descompuestas} / \text{n}^\circ \text{ de cuántos absorbidos}$), en las cuales se requieren tiempos elevados de irradiación y para aquellas reacciones en las que intervienen reactantes de elevada viscosidad. Así mismo cuando el orden de producción es pequeño o moderado y las fases son líquidas o líquido-gas y este se añade a medida de que la reacción progresa.

Hay distintos diseños de fotorreactores discontinuos; el más usual consiste en un tanque agitado en el que se hallan inmersas una o varias lámparas de radiación ultravioleta (Figura 2.6). Requiere gran precisión la colocación de las lámparas, de tal manera que no quede ningún espacio "muerto" en el cual la radiación ultravioleta no incida sobre los reactantes, procurando asimismo que las fuentes de luz estén lo suficientemente apartadas para lograr una completa absorción de la luz incidente (41),(42),(53).

Otro diseño es el fotorreactor elíptico (14) que suele utilizarse en discontinuo para ciertos estudios cuantitativos. De este reactor se tratará más adelante como fotorreactor en continuo.

También para estudios cuantitativos Harris, Hawley y Chetrick (15) han empleado un fotorreactor de forma cónica, consistente en un cono

de revolución con una lámpara puntual en el vértice del mismo tal como indica la figura 2.7 .

Cabe citar últimamente a los llamados hornos solares (5),(6),(7), cuyo perfeccionamiento desde el punto de vista de aplicación a las reacciones fotoquímicas se ha estancado, derivando su uso como fuente de energía térmica.

(ii) Fotorreactores continuos

Las reacciones en fase líquida, vapor o líquido-vapor de grandes rendimientos cuánticos, se llevan a cabo inicialmente en un sistema de flujo continuo. Este método permite verificar reacciones fotoquímicas muy rápidas que absorben la luz con gran velocidad, pues el sistema continuo permite someter el producto a pequeño tiempo de irradiación, cosa inalcanzable en los reactores discontinuos. Otra ventaja que ofrece es la facilidad en la recogida de los productos que fluyen continuamente de la cámara de reacción, con lo que pueden intercalarse en líneas de producción.

Uno de los diseños continuos es el fotorreactor tanque agitado análogo al referido en el punto anterior (1) (Figura 2.6) pero operando en continuo. De éste tipo y con sólo una lámpara en el eje del reactor se tratará extensamente en el Apartado 2.1.4 .

Un diseño interesante es el llamado fotorreactor elíptico que es objeto de estudio en este Departamento (16),(17),(18). Consiste en un cilindro de sección elíptica fabricado en un material reflectante (por ejemplo, aluminio pulido electroquímicamente por el sistema Alzac,...), en el que se coloca la lámpara en un eje focal y el reactor en el otro eje. Debido a su forma cada rayo que sale de un eje focal (lámpara) va a parar al otro eje focal (reactor) (véase figura 2.8) . El reactor es un tubo de cuarzo u otro material transparente a la luz ultravioleta que normalmente va encamisado por otro tubo. Por el espacio anular se hace circular agua o una solución filtrante

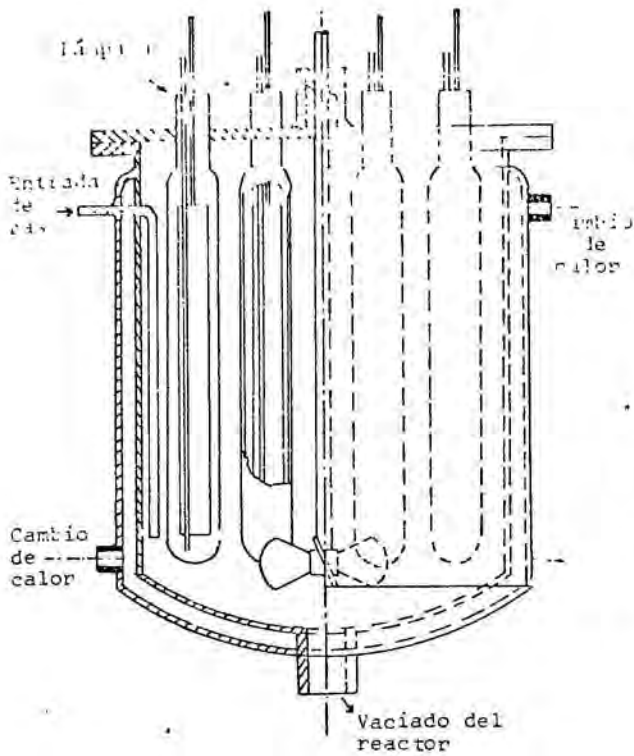
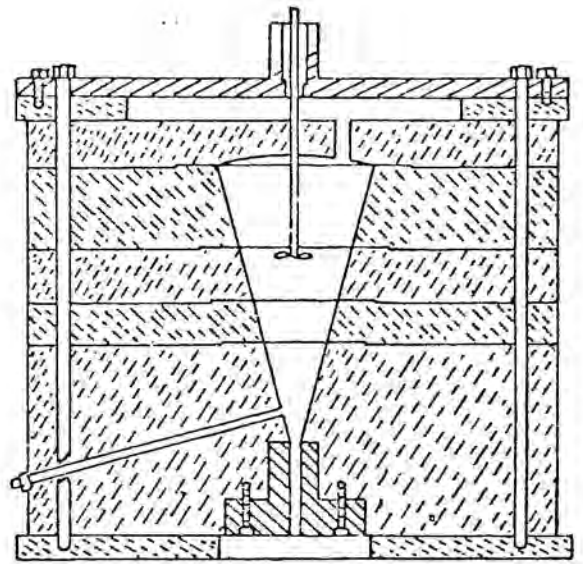


Figura 2.6



↑
lámpara puntual

Figura 2.7

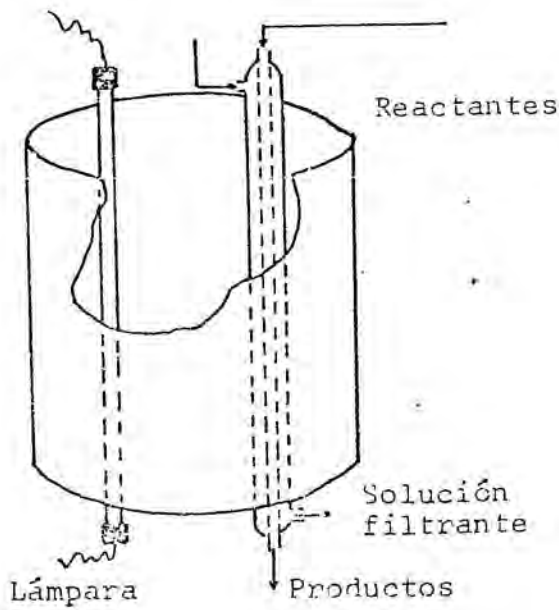
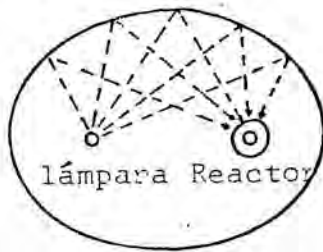


Figura 2.8

con el objeto de mantener una determinada temperatura y filtrar determinadas longitudes de onda. Sin embargo, Gaertner y Kent (19) han construido una instalación de este tipo en la que los reactantes fluyen por el espacio anular y el agua termoestatorada por el cilindro interior. La bibliografía sobre este fotorreactor es bastante extensa, pudiéndose considerarle como el más estudiado (10),(16),(18),(33),(34),(35),(36),(37),(38),(39),(40),(41),(50). Destacan los estudios sobre el perfil de intensidades realizados por Jacob y Dranoff (43), Matsuura y Smith (44), Zolner y Williams (45),(46), entre otros (47),(48),(49).

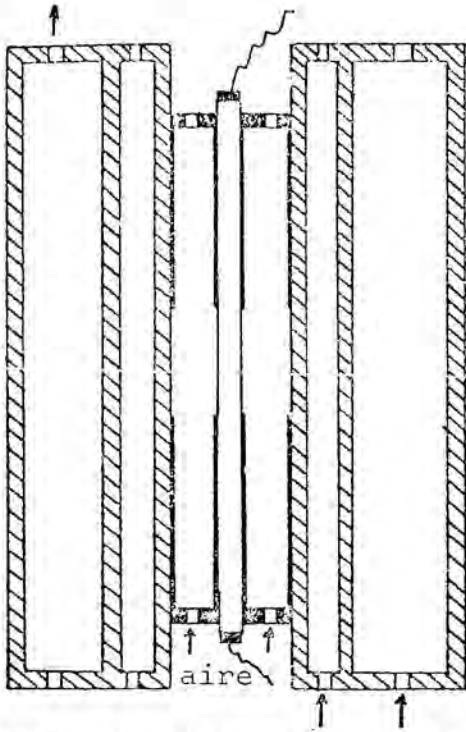
Otro diseño es el fotorreactor tubular anular (9),(20),(21),(22) consistente en un cilindro de sección anular en cuyo espacio anular se coloca la lámpara (Figura 2.9). Tanto en este diseño como en los anteriores debe tenerse en cuenta si debe o no refrigerarse la lámpara.

Existe también un reactor fotoquímico de lecho de partículas (23),(116). Este reactor (Figura 2.10) consiste en un determinado número de partículas de vidrio u otros portadores que se impregnan de un radioisótopo tal como estroncio-90 y se revisten con un material fluorescente. Los rayos β emitidos por la fuente chocan con el citado recubrimiento fluorescente que emite radiación ultravioleta. Si la longitud de onda emitida se halla en una región útil del espectro, pueden llevarse a cabo reacciones fotoquímicas simplemente por flujo de los reactantes a través del lecho de las citadas partículas.

En la bibliografía citada al final pueden encontrarse otros diseños menos estudiados tales como de película (4),(25), multitubulares (10), y otros más o menos complejos (24),(26),(27),(28).

Finalmente cabe señalar una serie de trabajos (4),(10),(11),(12),(118) que han resumido en su momento el estado de conocimientos sobre este tema.

Productos



Solución filtrante Reactantes

Figura 2.9

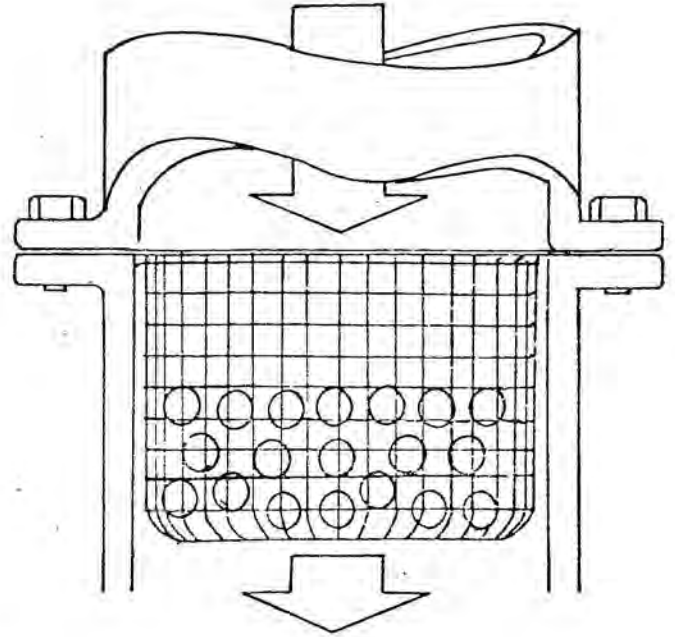


Figura 2.10

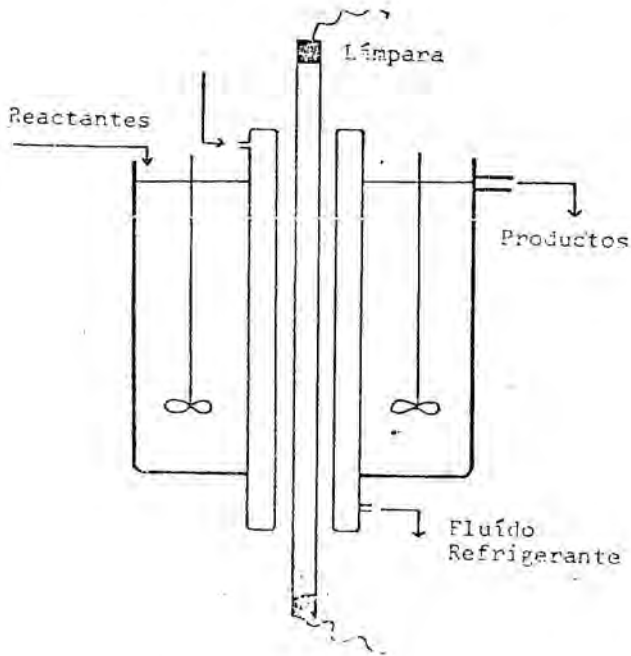


Figura 2.11

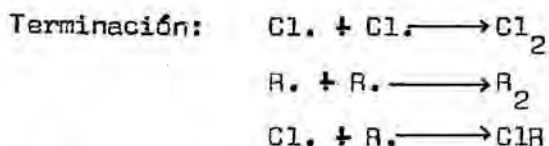
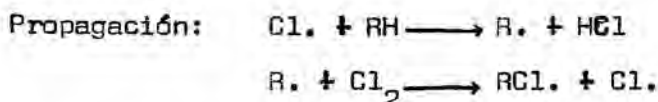
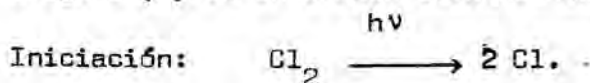
2.1.3 .- Procesos fotoquímicos

En este Apartado se ha realizado un resumen de los diversos procesos fotoquímicos descritos en la bibliografía y que tienen un mayor o menor interés industrial.

(i) Fotohalogenaciones

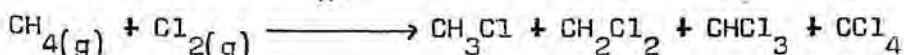
Las fotohalogenaciones son con toda probabilidad las reacciones fotoquímicas de mayor interés industrial. La reacción se produce en cadena dando altos rendimientos cuánticos y grandes velocidades de producción. Normalmente la halogenación fotoquímica es más cara que la térmica, pero en este caso concreto la gran ventaja del camino fotoquímico sobre el térmico de poder trabajar a bajas temperaturas evitando riesgos de explosión lo hace rentable.

La fotohalogenación implica inicialmente la disociación de la molécula de halógeno en radicales libres por acción de la luz; dichos radicales inician una reacción en cadena por sustitución de un hidrógeno (H) de un enlace carbono-hidrógeno por un (Cl).



(a) Cloración de hidrocarburos saturados

Tiene especial interés la cloración del metano cuyo objetivo es la obtención del Cl_4C (64).



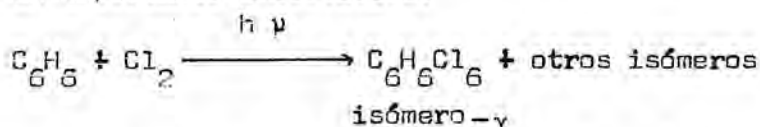
La cloración del propano ha sido muy estudiada (65), (66), (67), (68), (69), (70), con la finalidad de activar la cadena hidrocarbonada mediante la sustitución de un hidrógeno por un cloro, dando productos

más reactivos.

Menos interés existe para la cloración de etano, heptano y demás hidrocarburos (64),(71).

(b) Obtención del γ -hexacloro ciclohexano

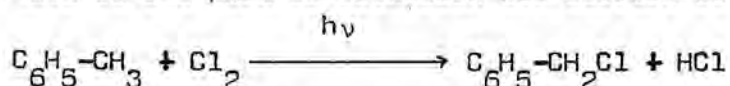
El γ -hexaclorociclohexano tiene la aplicación industrial de ser un importante insecticida.



Esta reacción se lleva a cabo preferentemente en un tanque que trabaja en fase heterogénea gas-líquido, aunque también se puede trabajar en fase homogénea aprovechando la solubilidad del cloro, benceno y hexaclorociclohexano entre sí (73),(72).

(c) Cloración de tolueno

Esta reacción que muestra el carácter específico de la vía fotoquímica se usa para la obtención del cloruro de bencilo(74).



A partir del cual se obtienen diversos productos tales como ácido benzoico, benzaldehido, cloruro de benzoilo, tricloruro de bencilo, etc... (75).

(d) Otras halogenaciones

Partiendo de derivados clorados del etano, como el 1,1'-dicloroetano se puede obtener fotoquímicamente el 1,1,1" -tricloroetano u otros componentes clorados (64) de gran importancia en el lavado en seco de fibras textiles.

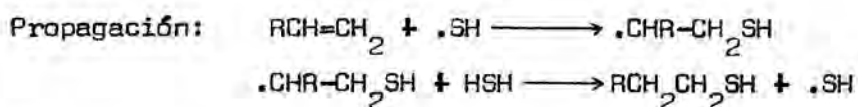
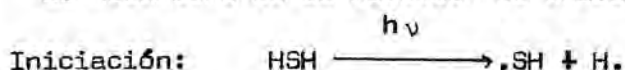
Menos interesantes son la obtención de cloronaftaleno (20), tetracloroetano (20), cloración de dimetileter (76), de anhídrido sulfuroso(9), y cloroformo (77).

(ii) Adición de SH_2 a olefinas

La adición de SH_2 a α -olefinas por el camino fotoquímico da lugar a mercaptanos primarios de mayor interés industrial que los secunda-

rios que se obtendrían por vía térmica.

El mecanismo de la reacción es análogo a las cloraciones:



Terminación: Acoplamiento de radicales o desproporción

Para un mejor conocimiento del mecanismo que tiene lugar en este proceso puede consultarse la bibliografía citada al final (78),(79), (80),(81),(82),(83).

La adición de hidrácidos a dobles enlaces tiene lugar en forma y mecanismo similares; dicho proceso se conoce con el nombre de hidrohalogenación (84),(85),(86).

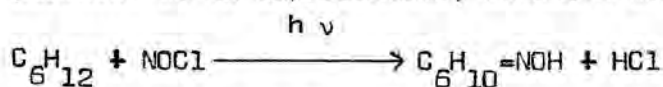
(iii) Sulfocloraciones

Irradiando una mezcla de parafinas, dióxido de azufre y cloro se puede conseguir una sulfocloración de la parafina con elevados rendimientos cuánticos.

Actualmente se está investigando la sulfocloración de ciclohexano en un fotorreactor de lecho de partículas (23).

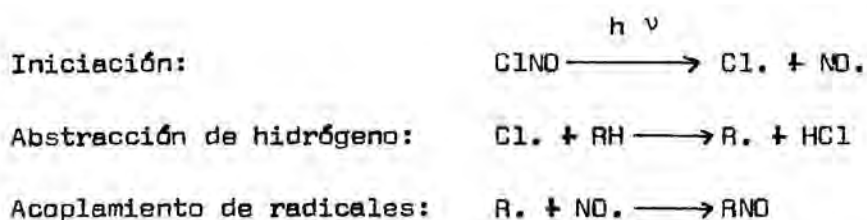
(iv) Cloronitraciones

Partiendo de ciclohexano y cloruro de nitrosilo se obtiene fotoquímicamente la oxima del ciclohexano, base de partida para la preparación de la caprolactama, monómero del Nílon-6 (87).



A pesar de su bajo rendimiento cuántico, próximo a la unidad, tiene la ventaja de obtener la oxima en un solo paso mientras que por otros procedimientos serían necesarios dos pasos como mínimo.

Interesante es notar que la fotonitración no implica una reacción en cadena. La reacción puede explicarse según el siguiente esquema:



(v) Polimerizaciones

La luz ultravioleta puede ser usada como creadora de radicales libres que inician una reacción en cadena dando lugar a polímeros. La ventaja de su uso consiste en lograr la no aparición de fragmentos del iniciador en las cadenas poliméricas (119).

La bibliografía sobre fotopolimerizaciones es bastante extensa. Cabe citar las de etileno (90), acrilamida (22),(111), metacrilato de metilo (89), y fluoruro de perfluoroxidipropionilo (25).

(vi) Oxidaciones

Hay dos métodos principales para la generación de átomos de oxígeno: descomposición fotoquímica sensibilizada por mercurio de una mezcla de oxígeno (aire) y óxido de nitrógeno y fotólisis directa de la misma mezcla.

El uso de fotooxidaciones de parafinas a escala industrial no ha sido muy estudiado (91),(92). En cambio las oxidaciones fotoquímicas de olefinas se han investigado ampliamente. En primer lugar por su relación con el problema del "smog" que aparece en la atmósfera por reacción fotoquímica entre los diversos contaminantes atmosféricos (93),(94),(95),(96),(97),(128),(130). Este tema de palpitante actualidad constituye uno de los temas de investigación de este Departamento. La segunda razón es la obtención de un gran número de compuestos orgánicos (epóxidos, aldehídos, cetonas, etc...) que pueden obtenerse por esta vía fotoquímica.

Los contaminantes del agua también han sido objeto de estudio; así Matsuura y Smith investigaron la fotodescomposición de dodecilsulfonato sódico (98),(99), y ácido fórmico (100), Cha y Smith (101)

la de residuos orgánicos, etc... . Estas descomposiciones se llevan preferentemente por procesos de oxidación fotoquímica.

(vii) Productos farmacéuticos

Hay diversas sustancias farmacéuticas que sólo se pueden sintetizar por vía fotoquímica. Una de estas sustancias es la vitamina D₂ que constituye el más importante proceso fotoquímico de la industria farmacéutica (3). Se basa en la fotólisis de ergosterol y pese a su bajo rendimiento cuántico ($\phi = 0.3$) es la única vía de síntesis de esta vitamina, o su enriquecimiento en ciertas sustancias (leche, etc.).

Otro proceso interesante es la degradación de la cadena lateral del ácido desoxicólico dando lugar a esteroides que se usan como antiinflamatorios (2).

Es interesante asimismo el uso de la radiación ultravioleta para terapéutica, esterilización, fotosíntesis de hidratos de carbono, etc... (3).

(viii) Otros procesos

Un proceso interesante, que se está investigando en este Departamento, es la sulfoxidación fotoquímica de hidrocarburos para síntesis de productos tensioactivos biodegradables.

Existe además un grupo de reacciones fotoquímicas que carecen de interés industrial, pero en cambio son muy útiles en trabajos de investigación para el calibrado del reactor. Uno de los parámetros del diseño es la intensidad de luz en la pared del reactor o la potencia real de la lámpara; para su cálculo se elige una reacción cuyos datos cinéticos sean suficientemente conocidos, y a partir de los cuales, por medio del modelo matemático, se pueda calcular la intensidad en la pared. Dichas reacciones reciben el nombre de actinométricas.

En fase gas el proceso más utilizado es la fotólisis de la acetona (102),(103). Otras actinometrías menos usadas en fase gas son: la fotólisis de ácido bromhídrico, óxido de nitrógeno, y cloruro de ni-

trosilo (1).

En fase líquida las reacciones actinométricas más importantes son la descomposición de ferrioxalato potásico (15),(105) y la del ácido oxálico en presencia de sales de uranilo. De esta última se **tratará** ampliamente en el Apartado 2.2.1 . Menos interesantes son el uso de ácido monocloroacético, violeta cristal.(112), p-benzoquinona, etc.. .

Es interesante señalar el uso de la radiación ultravioleta en procesos de envejecimiento de **vinos** y licores (3), obtención de circuitos impresos, reproducciones de trabajos en la industria fotográfica, etc... .

Para una mayor ampliación del tema puede consultarse la bibliografía citada al final (1),(3),(4),(23),(28),(113),(114),(115),(120).

2.1.4 .- El fotorreactor anular continuo de mezcla perfecta

Tal como se esbozó en el Apartado 2.1.2 recibe esta denominación el reactor fotoquímico constituido por un cilindro de sección anular en cuyo centro se halla una lámpara ultravioleta. Dicho reactor opera en continuo y se halla perfectamente agitado (Figura 2.11). Entre la lámpara y el reactor hay un espacio anular por el que se hace circular agua o una solución filtrante con el objeto de mantener una determinada temperatura y filtrar determinadas longitudes de onda.

El inconveniente que puede presentar este fotorreactor es la dificultad en eliminar el calor generado por la lámpara, lo que puede impedir un buen control de la temperatura en la zona de reacción. A pesar de lo cual es el fotorreactor en el que el aprovechamiento de la energía radiante es máxima.

La bibliografía sobre este fotorreactor es poco extensa, destacando solamente en el tema del cálculo del perfil de radiación. Algunos de los estudios corresponden a operación discontinua (29),(50),(52), con agitación o sin ella:(21), o régimen intermitente con respecto a la radiación (51).

En el modelo matemático de un reactor convencional se deben tener en cuenta los balances de materias, el de energía y la ecuación cinética. Para el caso de un reactor fotoquímico aparece un balance adicional, el de radiación (30),(31), de gran importancia en el modelo y dependiente además su expresión de la geometría del sistema.

En cambio no es necesario plantear un balance de energía ya que se hará la suposición de régimen isoterma. Además, la variación de la velocidad de una reacción fotoquímica con la temperatura es un factor de escasa importancia (3).

Se plantearán a continuación para este reactor los balances de materias, de radiación y las expresiones cinéticas.

(i) Balance de materias

Considerando la operación en continuo y mezcla perfecta, el balance para un componente i cuando se alcanza el régimen estacionario resulta de la forma:

$$q(C_{i0} - C_i) = \int_V \rho_i \cdot dV \quad (2.1)$$

$$i = 1, 2, 3, 4, \dots n.$$

siendo q el caudal volumétrico de reactantes, C_{i0} y C_i las concentraciones del componente i a la entrada y salida del reactor respectivamente, ρ_i la velocidad de desaparición del componente i y V el volumen del reactor.

La consideración de operación en discontinuo y sin mezcla perfecta da lugar a problemas en la resolución del modelo matemático, sobre todo en el cálculo del perfil de intensidades (53),(54).

(ii) Balance de radiación

Para el planteo de un balance de radiación se debe adoptar previamente un modelo que suministre información sobre los rayos luminosos.

El primer modelo que se aplicó a este reactor fué el modelo lineal radial (56). Este modelo considera a la lámpara como una línea en la que cada punto de la misma emite radialmente; es decir, cada punto

de la lámpara emite rayos de la misma intensidad y en todas direcciones contenidos en un plano perpendicular a la lámpara en dicho punto emisor (Figura 2.12).

En estas condiciones el balance de radiación para cada longitud de onda en coordenadas cilíndricas, para una fuente radial, se reduce a:

$$\frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} (r \cdot I_{\lambda}) = -\mu_{\lambda} I_{\lambda} \quad (2.2)$$

con la condición de contorno

$$I_{\lambda}(R_1, z) = I_{w, \lambda}$$

siendo μ_{λ} la absorbanza en el reactor correspondiente a la longitud de onda λ , I_{λ} e $I_{w, \lambda}$ las intensidades correspondientes a la longitud de onda λ en el punto de coordenada radial r y en la pared del reactor, respectivamente. R_1 corresponde al valor del radio interno del reactor.

La expresión (2.2) puede integrarse considerando que la absorbanza es constante y del mismo valor en cada punto del reactor, consecuencia de las hipótesis de estado estacionario y mezcla perfecta mencionadas en el balance de materias. La expresión que resulta es:

$$I_{\lambda} = \frac{R_1 I_{w, \lambda}}{r} e^{-\mu_{\lambda} (r-R_1)} \quad (2.3)$$

no dependiendo la intensidad de la coordenada axial.

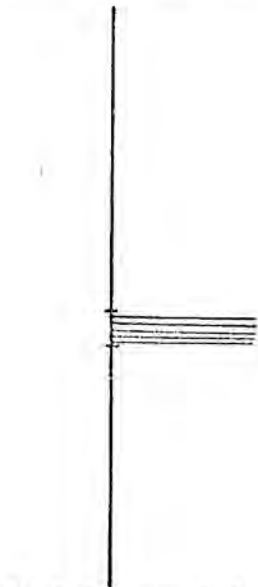
La suposición de que en la lámpara cada punto emitía esféricamente con igual intensidad dió lugar al modelo lineal esférico (57), (58), (59), (60), para el cual la intensidad es función de las coordenadas axial (z) y radial (r) (Figura 2.13). La expresión matemática es :

$$I_{\lambda} = \frac{S_{L, \lambda}}{4\pi} \int_{-z}^{L-z} \frac{e^{-\mu_{\lambda} x}}{r^2 + z''^2} dz'' \quad (2.4)$$

siendo

$$x = (r-R_1) \frac{(r^2 + z''^2)^{1/2}}{r} \quad (2.5)$$

Emisión de la Lámpara



Modelo radial

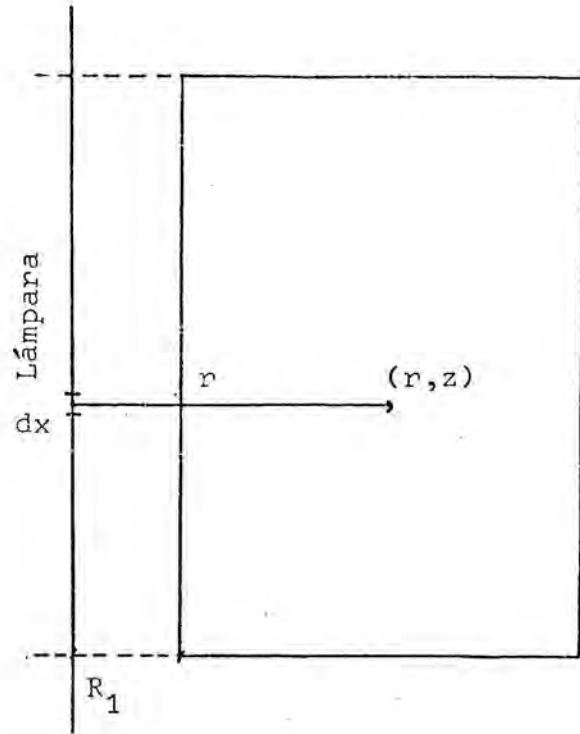
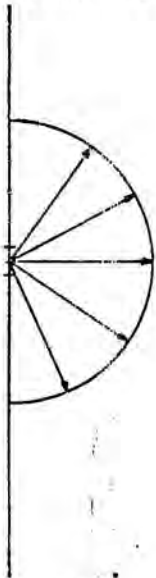
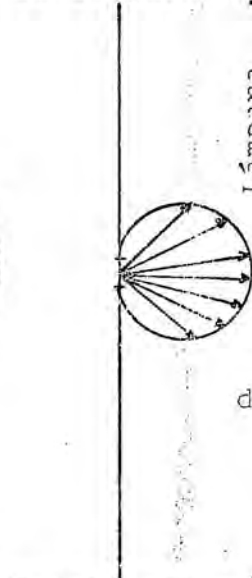


Figura 2.12

Emisión de la lámpara



Modelo espe-
cular. (o es
férico).



Modelo difuso

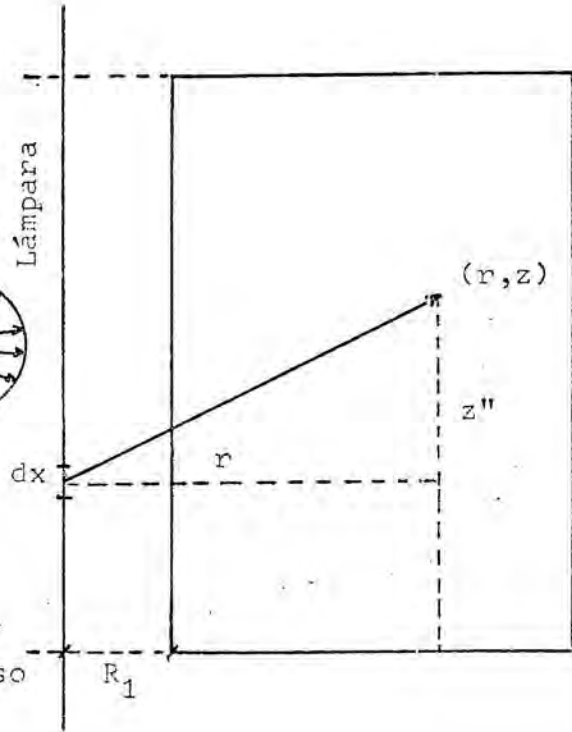


Figura 2.13

este valor de x se le llama camino óptico, siendo $\mu_{\lambda} \cdot x$ la atenuación que sufre el rayo hasta llegar al punto (x, z) . $S_{L, \lambda}$ es la energía emitida por unidad de longitud de la lámpara correspondiente a la longitud de onda λ y L la longitud de la lámpara.

Akeata y Shirai (55) tomaron este modelo de Jacob y Dranoff y lo transformaron en expresiones adimensionales, estudiando desde el punto de vista teórico el error cometido al usar el otro modelo, el lineal radial. Llegaron a la conclusión de que el modelo lineal radial puede ser aplicado dentro de un error del 10% cuando la razón del radio interno del reactor a la longitud de la lámpara es 0,1 y la razón del radio externo del reactor al interno es menor que 3. Cuando la primera razón aumenta la segunda debe tender a 1 para poder aplicar el modelo radial.

Cabe considerar la existencia de un modelo de emisión difuso (Figura 2.13) en el que cada punto de la lámpara emite esféricamente pero existen direcciones privilegiadas. Dicho modelo es aplicable sólo en el caso de lámparas fluorescentes (55), y su diferencia con el especular es muy débil (129).

Ahora bien, la lámpara es un volumen cilíndrico definido que emite en toda su extensión. Cassano, Irazoqui y Cerdá (61), (62), (63), estudiaron dicho modelo de emisión sin considerar absorbanza y reacción química en la cámara de reacción, ya que dichas consideraciones dan lugar a una integral triple que debe resolverse numéricamente. Hallaron el perfil de intensidades de radiación experimental y teórico para el reactor vacío, resultando una mayor coincidencia que en el modelo lineal esférico.

(iii) Ecuación cinética

La expresión matemática de la velocidad de reacción es normalmente una función de las concentraciones de los reactantes y productos, y de la intensidad de radiación de cada longitud de onda:

$$\rho_i = \rho_i(C_1, C_2, \dots, C_n, I_{\lambda 1}, I_{\lambda 2}, \dots, I_{\lambda n}) \quad (2.6)$$

El caso más sencillo es de orden cero para la concentración y orden uno para la intensidad. Por ejemplo la reacción actinométrica $UO_2^{+2} - C_2O_4H_2$, que es de la forma:

$$\rho_i = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda} \mu_{\lambda} I_{\lambda} \quad (2.7)$$

siendo ϕ_{λ} el rendimiento cuántico y μ_{λ} la absorbancia del medio que en este caso no depende de la concentración de reactante y es constante.

generalmente

$$\mu_{\lambda} = \sum_{i=1}^n C_i \epsilon_{i,\lambda} \quad (2.8)$$

siendo $\epsilon_{i,\lambda}$ el coeficiente de extinción molar de la sustancia i para la longitud de onda λ .

Según el modelo de radiación adoptado para este fotorreactor la intensidad será función de la coordenada radial (modelo lineal radial) o de la coordenada radial y axial (modelo lineal esférico), siendo por consiguiente la cinética función del radio o del radio y la altura. Se deberá calcular la velocidad en cada punto del reactor e integrarla a todo el volumen del mismo.

En la bibliografía sólo se halla estudiado en este tipo de fotorreactor el caso de cinética de primer orden respecto a la intensidad con la consideración de luz monocromática o dando a la absorbancia un valor medio (56). Para el caso de luz radial existe solución analítica.

2.2 .- DESCRIPCION DE LAS REACCIONES FOTOQUIMICAS ESTUDIADAS EN ESTE TRABAJO

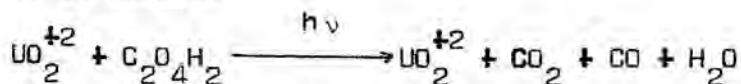
Las reacciones fotoquímicas que se han estudiado en este trabajo son la fotodescomposición de ácido oxálico en presencia de sales de uranilo y la fotodescomposición de soluciones acuosas de ácido fórmico. La elección de estas reacciones viene relacionada con los objetivos perseguidos que se expondrán en la Sección 2.3 .

2.2.1 .- Descomposición fotoquímica del ácido oxálico en presencia de sales de uranilo

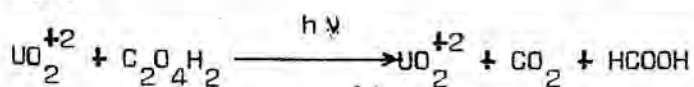
Tal como se ha indicado en el Apartado 2.1.3(viii) esta reacción está considerada como actinométrica, mediante la cual se puede determinar uno de los parámetros del diseño, la intensidad de radiación en la pared del reactor o la potencia real de la lámpara, y es necesario su valor para el tratamiento de los resultados experimentales de otras reacciones que se lleven a cabo en el mismo reactor.

El mecanismo de esta reacción es relativamente complejo, apareciendo como productos CO , CO_2 , HCOOH , U^{+4} , y H_2O (107),(108),(109),(110),(121),(122). Se pueden considerar tres procesos competitivos:

- Fotodescomposición de ácido oxálico a monóxido de carbono y dióxido de carbono



- Fotodescomposición de ácido oxálico a ácido fórmico y dióxido de carbono:

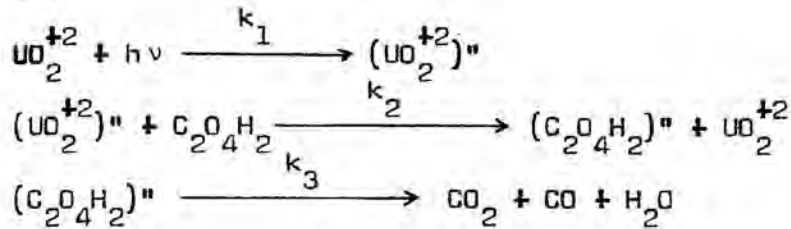


- Reacción red-ox a U^{+4} y dióxido de carbono

Para un intervalo de pH entre 3 y 7 y conversiones menores del 20% la segunda y tercera reacción son despreciables debido a lo cual sólo se considera la primera reacción.

El mecanismo cinético controlante puede resumirse en la forma siguien-

te:



de dónde:

$$\rho_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2} = -k_2((\text{UO}_2^{+2})^*)(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) \quad (2.9)$$

$$\rho_{(\text{UO}_2^{+2})^*} = k_1(\text{UO}_2^{+2})I - k_2((\text{UO}_2^{+2})^*)(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) \quad (2.10)$$

aplicando la hipótesis de estado pseudoestacionario, es decir:

$$\rho_{(\text{UO}_2^{+2})^*} = 0. \quad (2.11)$$

se deduce

$$(\text{UO}_2^{+2})^* = k_1(\text{UO}_2^{+2})I/k_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) \quad (2.12)$$

con lo que la velocidad de descomposición de ácido oxálico queda:

$$\rho_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2} = k_1(\text{UO}_2^{+2})I \quad (2.13)$$

no siendo función de la concentración de ácido oxálico.

Teniendo en cuenta que la radiación es policromática la velocidad de descomposición de ácido oxálico (2.13) deberá escribirse:

$$\rho_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2} = \sum_{\lambda} k_{1,\lambda}(\text{UO}_2^{+2})I \quad (2.14)$$

siendo

$$k_{1,\lambda} = \phi_{\lambda}\epsilon_{\lambda} \quad (2.15)$$

por lo tanto

$$\rho_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2} = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}\epsilon_{\lambda}(\text{UO}_2^{+2})I_{\lambda} = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}\mu_{\lambda}I_{\lambda} \quad (2.16)$$

El valor del rendimiento cuántico para una longitud de onda (ϕ_{λ}) no depende de las concentraciones de oxálico y uranilo, ni de la intensidad de radiación.

Debido a que en el transcurso de la reacción no se consume uranilo, la concentración del mismo no variará, siendo constante la absorbancia

del medio, por lo tanto la cinética aparecerá como proporcional a la intensidad de radiación.

En el Apartado 2.1.4 se indicó la poca influencia de los cambios de temperatura sobre la velocidad de reacción. Para la fotodescomposición de oxálico en presencia de sales de uranilo un aumento de 10°C. produce un cambio en los rendimientos cuánticos del orden del 2%.

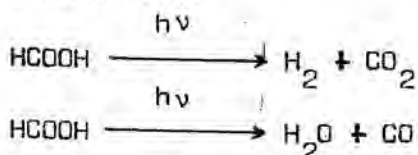
La conversión final se calcula a partir del resultado obtenido en la valoración de la concentración de oxálico que sale del reactor mediante una permanganimetría.

En la tabla 2.1 se reproducen los valores de los coeficientes de extinción molar ϵ_{λ} , y los rendimientos cuánticos ϕ_{λ} para distintas longitudes de onda. Dichos datos son precisos para el cálculo de la intensidad de radiación en la pared o la potencia real de la lámpara.

2.2.2 .- Descomposición fotoquímica del ácido fórmico

La descomposición fotoquímica del ácido fórmico en soluciones acuosas fué investigada en primer lugar por Allmand y Reeve (125); encontraron que la radiación de 3100 Å producía una ligera descomposición de las soluciones acuosas de ácido fórmico dando como productos una mezcla de gases conteniendo CO_2 , CO , H_2 y trazas de formaldehído.

De acuerdo con dichos autores pueden considerarse dos reacciones simultaneas:



de las cuales la primera tiene lugar en una extensión seis veces la segunda, siendo los rendimientos cuánticos globales de 1.0 a 3000 Å y 2.7 a 2600 Å.

Posteriormente Adams y Hart (126) estudiaron la variación de los valores de los rendimientos cuánticos a CO y CO_2 para diferentes longitudes de onda y concentraciones de ácido fórmico, así como la influencia de varias sustancias como yodo, sales ferrosas, sales férricas, etc.

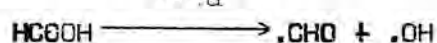
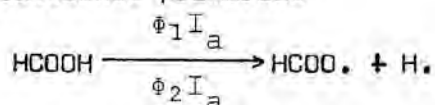
λ	ϵ_{λ} (cm ² /mol)	ϕ_{λ}
2250	167,10	0,56
2350	126,76	0,58
2450	98,39	0,59
2550	65,00	0,60
2650	56,61	0,59
2750	41,01	0,58
2850	29,03	0,58
2950	19,63	0,57
3050	13,27	0,56
3150	9,61	0,56
3250	5,79	0,54
3350	3,65	0,52
3450	1,67	0,51
3550	0,81	0,50
3650	0,41	0,49
3750	0,37	0,49
3850	0,37	0,52
3950	0,37	0,54
4050	0,37	0,56
4150	0,35	0,57
4250	0,340	0,58
4350	0,325	0,58
4450	0,258	0,57
4550	0,187	0,54
4650	0,110	0,47
4750	0,055	0,37
4850	0,029	0,29
4950	0,016	0,22
5050	0,009	0,18
5150	0,006	0,12
5250	0,004	0,09
5350	0,003	0,02

Tabla 2.1

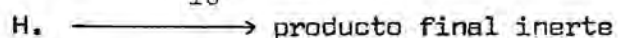
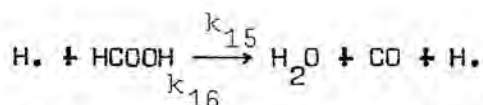
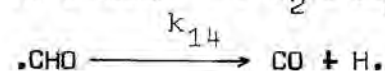
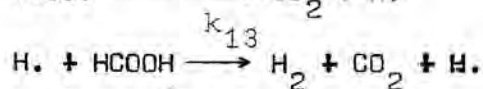
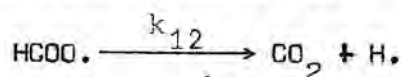
La fotodescomposición de soluciones acuosas de ácido fórmico en presencia de sales de uranilo ha sido más estudiada (3),(121),(122), (127). Destaca el hecho de que la velocidad de fotólisis depende de ambas concentraciones, de tal modo que aumentando la concentración de uranilo la velocidad al principio aumenta rápidamente y pasa a través de un máximo(127).

Matsuura y Smith llevaron a cabo esta reacción en un fotorreactor elíptico (100) encontrando unos rendimientos cuánticos de 0,0466 para el HCOO. y 0,0093 para el .CHO según el siguiente esquema de reacción:

Reacciones primarias



Reacciones secundarias



de donde

$$\rho_{\text{HCOO.}} = \phi_1 I_a - k_{12}(\text{HCOO.}) \quad (2.17)$$

$$\rho_{\text{.CHO}} = \phi_2 I_a - k_{14}(\text{.CHO}) \quad (2.18)$$

$$\rho_{\text{H.}} = \phi_1 I_a + k_{12}(\text{HCOO.}) + k_{14}(\text{.CHO}) - k_{16}(\text{H.}) \quad (2.19)$$

$$\rho_{\text{HCOOH}} = -(\phi_1 + \phi_2) I_a - (k_{13}(\text{HCOOH})(\text{H.}) + k_{15}(\text{HCOOH})(\text{H.})) \quad (2.20)$$

aplicando la hipótesis de estado estacionario:

$$\rho_{\text{HCOO.}} = \rho_{\text{.CHO}} = \rho_{\text{H.}} = 0. \quad (2.21)$$

queda

$$(\text{HCOO}\cdot) = \phi_1 I_a / k_{12} \quad (2.22)$$

$$(\cdot\text{CHO}) = \phi_2 I_a / k_{14} \quad (2.23)$$

$$(\text{H}\cdot) = (2\phi_1 + \phi_2) I_a / k_{16} \quad (2.24)$$

sustituyendo (2.22), (2.23) y (2.24) en (2.20) queda:

$$p_{\text{HCOOH}} = - (\phi_1 + \phi_2) I_a - (2\phi_1 + \phi_2) I_a (\text{HCOOH}) (k_{13} + k_{15}) / k_{16} \quad (2.25)$$

siendo I_a el valor de la intensidad absorbida igual a:

$$I_a = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} I_{\lambda} (\text{HCOOH}) \quad (2.26)$$

por lo que la cinética es del tipo

$$p_{\text{HCOOH}} = - kIC - k'IC^2 \quad (2.27)$$

El método analítico usado en el presente trabajo ha sido una pHmetría utilizando solución de NaOH como base.

2.3 .- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACION

El presente trabajo pertenece a una línea de investigación del Departamento de Química Técnica de la Facultad de Química de Barcelona cuyo objetivo final es la mejora y desarrollo de procesos fotoquímicos.

Según se indicó en el Apartado 2.1.4 el modelo matemático del fotoreactor anular continuo de mezcla perfecta no es exacto en muchos casos debido principalmente a que, a veces, no se puede considerar a la lámpara como una línea sino que debe considerársela como un volumen cilíndrico que emite en toda su extensión. Debido a todo esto el primer objetivo que se fijó, fué el desarrollo de un modelo matemático más completo, que tuviera en cuenta la geometría de la lámpara y del reactor, la absorbancia del medio, cinética de cualquier forma, luz policromática, ampliando de esta manera los trabajos de Cassano, Irazoqui y Cerdá (61),(62),(63). Asimismo se pueden tener en cuenta otras consideraciones dentro del cálculo del perfil de intensidades tales como el efecto de la refracción que sufren los rayos ultravioleta al cambiar de medio y la reflexión en la pared externa del fotoreactor en un intento de aprovechar al máximo la radiación cerrando ópticamente el fotoreactor.

La imposibilidad de la resolución analítica del modelo da lugar a la búsqueda de una solución numérica programable por ordenador.

Dicho programa permitirá el estudio de la validez de ciertas hipótesis simplificadoras (por ejemplo; considerar la lámpara como una superficie cilíndrica que emite esféricamente, etc...), la influencia de los parámetros del modelo (radios del fotoreactor, absorbancia en la cámara de reacción, etc...) y obtener conclusiones sobre la optimización de los fotoreactores, otro de los objetivos del presente trabajo.

Sabido es que en un reactor de mezcla perfecta convencional para

un mismo volumen y diferente forma la conversión resulta la misma, pero en un fotorreactor no ocurre igual, si tienen el mismo volumen pero su forma geométrica es diferente las conversiones que se obtienen no son las mismas. Existe por lo tanto una relación radio-altura del fotorreactor que dará lugar a un valor máximo de la conversión para un volumen determinado.

En el Apartado 2.1.2 se indicó al tratar los fotorreactores tanque agitado la importancia de la colocación de las lámparas. Para un fotorreactor anular en el que la altura del mismo sea superior a la longitud de la lámpara existirá una posición óptima de la misma que haga máxima la conversión independiente de la relación radio-altura del fotorreactor.

Otro problema de optimación puede plantearse si se tiene en cuenta la concentración del reactante. En un reactor convencional el aumento de concentración de reactante da lugar a un mayor caudal de producto, pero en un fotorreactor dicho aumento repercute en un aumento de la absorbancia y una disminución del perfil de intensidades. Al ser la cinética de las reacciones fotoquímicas directamente proporcional a la intensidad podría darse el caso de que al disminuir la concentración del reactante se aumentara la producción.

Otro objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de las soluciones filtrantes. En el Apartado 2.1.1(v) se señaló la capacidad de las soluciones de sales de cationes coloreados para absorber ciertas bandas de radiación visible o ultravioleta. Mediante el uso de soluciones filtrantes se podrá lograr la eliminación de bandas que den lugar a otros productos de reacción no deseados, y por otra parte modificar el valor de la intensidad de radiación en la pared del reactor sin cambiar la fuente de radiación. Importante este último efecto ya que en régimen estacionario la lámpara funciona siempre a la misma potencia, no pudiéndose variar dicha potencia por medios

eléctricos (variando el voltaje de operación).

Otro objetivo es el desarrollo de un método de análisis de los resultados experimentales. Se deben encontrar los valores de los parámetros y una expresión de la velocidad de reacción tales que sustituidos dichos valores en el modelo matemático dé unos resultados concordantes con los valores experimentales. La determinación de los parámetros del modelo suele ser relativamente sencilla; así el radio del fotorreactor, altura del mismo, longitud de la lámpara, etc..., se pueden obtener a partir de las características geométricas del fotorreactor; la absorbancia del medio mediante un espectro de absorción de la solución de la cámara de reacción a las longitudes de onda de emisión de la lámpara. Respecto a la cinética de reacción se dispone, normalmente, de información sobre los mecanismos de reacción posibles con lo cual el problema se reduce a determinar los parámetros cinéticos y corroborar la validez de la expresión cinética.

Un objetivo a cubrir previo a cualquier trabajo experimental es la determinación del valor de la intensidad en la pared del reactor. A partir de la potencia de la lámpara y de la geometría del sistema puede calcularse teóricamente este valor; pero debido a que la potencia real de la lámpara no coincide, por lo general, con la nominal facilitada por el fabricante y a las pérdidas de energía lumínica, debe calcularse experimentalmente la potencia real de la lámpara o el valor de la intensidad de radiación en la pared del reactor.

Para el logro de este objetivo se ha escogido una reacción actinométrica, descomposición fotoquímica del ácido oxálico en presencia de sales de uranilo cuyas características han sido expuestas en el Apartado 2.2.1. Con respecto a otras reacciones actinométricas posee la ventaja de una zona amplia de longitudes de onda (2000-4800 Å) donde la reacción tiene lugar y un método de análisis sencillo y rápido.

Para el desarrollo de una metodología sobre el tratamiento de resultados experimentales se ha escogido la fotodescomposición de soluciones acuosas de ácido fórmico, cuyas características principales han sido desarrolladas en el Apartado 2.2.2 . El objetivo que se persigue es la obtención de una expresión cinética y el cálculo de los parámetros cinéticos de dicha reacción.

Se ha elegido esta reacción debido principalmente a ser relativamente lenta por lo que precisa de elevados tiempos de residencia que pueden ser logrados en el fotorreactor anular de mezcla perfecta. Otras razones de su elección son la sencillez del análisis y control de esta reacción.

3. METODOS DE ANALISIS Y CALCULO DE FOTORREACTORES ANULARES CONTINUOS DE MEZCLA PERFECTA DESARROLLADOS EN ESTE TRABAJO

En el desarrollo del modelo matemático del fotorreactor anular continuo de mezcla perfecta, tratado en el Apartado 2.1.4 , se ha señalado la importancia del balance de radiación y su influencia dentro del modelo; debido a lo cual para la obtención de un modelo matemático más exacto, deberá perfeccionarse el cálculo del perfil de intensidades de radiación en el reactor.

En el modelo lineal esférico se encuentra que el perfil de intensidades es función de la potencia de la lámpara y de la absorbancia del medio. Se trata de potenciar dicho modelo considerando además las características geométricas del sistema lámpara-reactor así como la interposición entre dicho sistema de filtros de radiación, tal como esbozaron Cassano, Irazoqui y Cerdá en sus trabajos (61),(62), (63). Otros parámetros de menor importancia sobre el perfil de intensidades a tener en cuenta son los efectos de la reflexión y la refracción que sufren los rayos ultravioleta en el reactor.

En la Sección 3.1 se hallará el modelo matemático del balance de radiación atendiendo a las consideraciones geométricas del fotorreactor. En la Sección 3.2 se potenciará el modelo con la consideración del efecto de la refracción que sufren los rayos ultravioletas al cambiar de medio y en la Sección 3.3 se considerará además de las características geométricas del sistema la reflexión de los rayos ultravioleta en la pared externa del reactor considerándolo ópticamente cerrado (por ejemplo; envuelto externamente por un material reflectante). Finalmente en la Sección 3.4 se completará el modelo matemático del fotorreactor realizando un balance de materias para una cinética de tipo general función del perfil de intensidades.

3.1 .- CALCULO DEL PERFIL DE INTENSIDADES

Para el cálculo del perfil de intensidades en un fotorreactor es necesario partir de ciertas consideraciones sobre los tipos de emisión de la luz y sobre la geometría de la fuente emisora.

En el Apartado 2.1.4 se mencionaron los tres tipos de emisión de luz:

- radial (Figura 2.12)
- especular o esférica (Figura 2.13)
- difusa (Figura 2.13)

Cabe señalar el hecho de que la emisión en forma difusa sólo tiene lugar con fuentes fosforescentes y que el modelo radial es un límite del especular si se considera una fuente de radiación de longitud infinita.

Respecto a la fuente emisora (lámpara cilíndrica) puede considerarse:

- una línea geométrica que emite radiación
- una superficie cilíndrica que emite radiación
- un volumen cilíndrico que emite radiación

La combinación entre estos tres tipos ideales de fuente y su emisión daría nueve modelos diferentes, pero dada la poca importancia en este caso de la luz difusa sólo se considerarán seis modelos:

- + Modelo lineal radial (L.R.)
- + Modelo cilíndrico radial no extenso (C.R.N.E.)
- + Modelo cilíndrico radial extenso (C.R.E.)
- + Modelo lineal esférico (L.E.)
- + Modelo cilíndrico esférico no extenso (C.E.N.E.)
- + Modelo cilíndrico esférico extenso (C.E.E.)

El término no extenso quiere indicar que se trata de una superficie emisora y el término extenso que es un volumen emisor.

Otra consideración general es que los emisores de radiación se hallan uniformemente distribuidos en la lámpara, despreciándose los efectos finales en la misma, o sea la energía emitida por la lámpara es la misma en todos sus puntos.

De estos seis modelos sólo el modelo lineal radial y el modelo lineal esférico se hallan en la bibliografía. De los otros el más exacto es el modelo cilíndrico esférico extenso (C.E.E.), pero debido a su complejidad de cálculo (para calcular la intensidad en un punto debe realizarse una integral triple numérica) es útil la elección de los otros modelos, que según la geometría del sistema pueden dar lugar a resultados aceptables. Asimismo dichos modelos pueden considerarse como casos límites del modelo cilíndrico extenso (esférico).

En esta Sección se considerará que la longitud del reactor es igual a la longitud efectiva de la lámpara, lo que simplifica las ecuaciones de los modelos. Físicamente consiste en considerar un fotorreactor en el cual la longitud de la lámpara es igual o mayor a la del reactor. En la Sección 3.4 se estudiará la modificación que se debe hacer en el caso de ser la longitud de la lámpara menor que la del reactor.

3.1.1 .- Modelo lineal radial

Este modelo considera a la lámpara como una línea que emite radialmente.

La expresión resultante se dedujo en el Apartado 2.1.4 (Fórmula 2.3) y resultó ser:

$$I_{\lambda} = \frac{R_1 I_{w,\lambda}}{r} e^{-\mu_{\lambda}(r-R_1)} \quad (3.1)$$

Mediante la colocación de filtros de radiación la expresión (3.1) sigue siendo válida, sólo cambiará el valor de $I_{w,\lambda}$. No obstante es interesante, en este caso, poner esta fórmula en función de la $I_{w,\lambda}$ correspondiente a la superficie interna del filtro más cercano a la lámpara para más adelante poder hacer una aproximación en función de las características energéticas y geométricas de la lámpara.

Considerando $n-1$ espesores ópticos y siendo $\mu_{i,\lambda}$ el coeficiente de extinción para la sustancia comprendida entre los radios R_i y R_{i-1} correspondiente a la longitud de onda λ (Figura 3.1) la ecuación re-

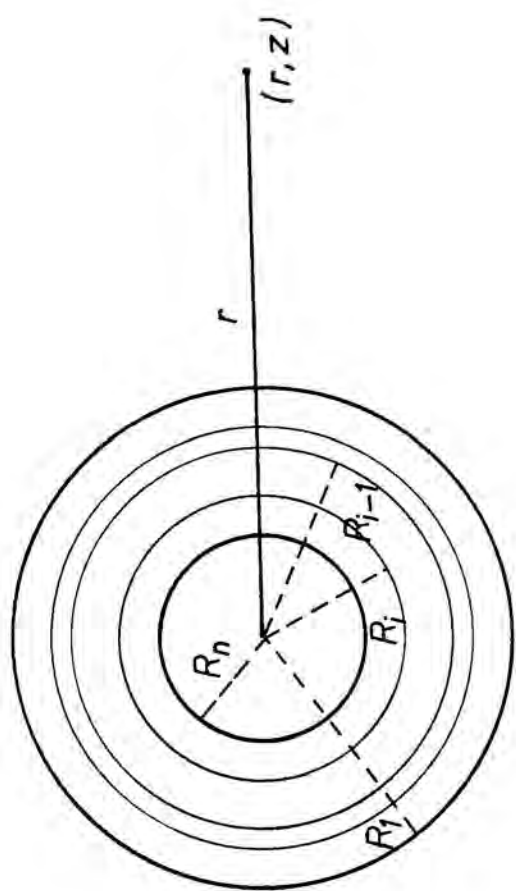


Figura 3.1

sulta ser:

$$I_{\lambda} = \frac{R_n (I_{w,\lambda})_n}{r} e^{-\sum_{i=1}^n \mu_{i,\lambda} x_i} \quad (3.2)$$

siendo

$$x_1 = r - R_1 \quad (3.3)$$

$$x_i = R_{i-1} - R_i \quad (3.4) \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

$(I_{w,\lambda})_n$ corresponde a la intensidad de radiación en la superficie cilíndrica de radio R_n .

introduciendo las variables adimensionales:

$$P = r/R_1 ; \eta_{i,\lambda} = \mu_{i,\lambda} R_i ; h_i = R_1/R_i ; (\sigma_{\lambda}'')_n = I_{\lambda} / (I_{w,\lambda})_n \quad (3.5)$$

la expresión (3.2) queda

$$(\sigma_{\lambda}'')_n = \exp(-\eta_{1,\lambda} (P-1) - \sum_{i=2}^n \eta_{i,\lambda} (h_i/h_{i-1} - 1)) / P h_n \quad (3.6)$$

como puede apreciarse en las expresiones (3.2) y (3.6) el perfil de intensidades sólo depende de la coordenada radial y no de la axial siendo función de un parámetro a determinar, $I_{w,\lambda}$ o $(I_{w,\lambda})_n$. A continuación se hallará una relación entre dicho parámetro y la energía de la lámpara.

Aplicando la ley de Lambert entre el espacio hueco lámpara-filtro(n) se tiene:

$$\frac{1}{r} \frac{d(rI)}{dr} = 0, \quad (3.7)$$

suponiendo que no hay absorción por el aire

$$rI = \text{Constante} \quad (3.8)$$

por lo que

$$(I_{w,\lambda})_n R_n = S_{A,\lambda} r_L \quad (3.9)$$

siendo $S_{A,\lambda}$ la energía emitida por la lámpara por unidad de superficie lateral correspondiente a la longitud de onda λ y r_L el radio de la lámpara.

Más adelante se definirá un parámetro de la lámpara que representa mejor a las características de la misma. El valor de dicho parámetro es:

$$U_{\lambda} = \frac{S_{V,\lambda} r_L}{2\pi} \quad (3.10)$$

siendo $S_{V,\lambda}$ la energía emitida por unidad de volumen de la lámpara correspondiente a la longitud de onda λ .

La relación entre $S_{A,\lambda}$ y $S_{V,\lambda}$ es:

$$S_{A,\lambda} = \frac{S_{V,\lambda} r_L}{2} \quad (3.11)$$

A partir de las expresiones (3.9), (3.10), (3.11) y redefiniendo el parámetro σ_{λ} como

$$\sigma_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}}{U_{\lambda}} \quad (3.12)$$

la expresión (3.6) queda de la forma

$$\sigma_{\lambda} = \frac{\pi}{P.m} \cdot \exp(-\eta_{1,\lambda} (P-1)) - \sum_{i=2}^n \left(\frac{h_i}{h_{i-1}} - 1 \right) \eta_{i,\lambda} \quad (3.13)$$

dónde aparece un nuevo parámetro adimensional

$$m = \frac{R_1}{r_L} \quad (3.14)$$

relación entre el radio interno del fotorreactor y el radio de la lámpara.

3.1.2 .- Modelo cilíndrico radial no extenso

En este modelo la lámpara se considera como una superficie cilíndrica que emite radialmente.

Aplicando la ley de Lambert entre un punto P de la lámpara y un punto cualquiera del reactor de coordenadas (r,z) se tiene para una fuente radial

$$I_{\lambda} = \frac{S_{P,\lambda}}{2\pi a} \cdot \exp(-(\mu_{\lambda} \cdot x)) \quad (3.15)$$

en donde a es la distancia entre el punto (r,z) del reactor y el punto P de la lámpara (Figura 3.2) siendo $S_{P,\lambda}$ la energía que emana del punto P correspondiente a la longitud de onda λ .

La relación entre $S_{P,\lambda}$ y $S_{A,\lambda}$ es:

$$S_{P,\lambda} = S_{A,\lambda} \cdot r_L \cdot d\theta$$

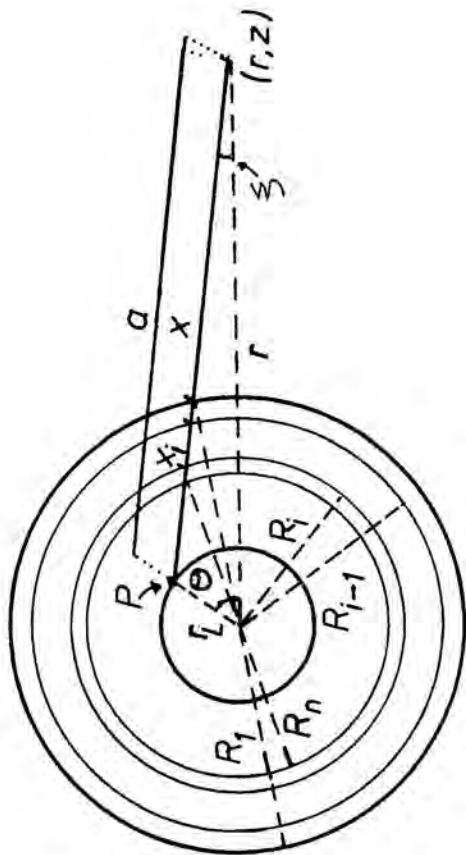


Figura 3.2

asimismo se puede geométicamente demostrar:

$$a^2 = r_L^2 + r^2 - 2r \cdot r_L \cdot \cos \theta \quad (3.16)$$

$$x = r \cdot \cos \xi - (R_1^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2} \quad (3.17)$$

siendo x el camino óptico recorrido por la radiación emitida por P que recibe el punto (r, z) y ξ un ángulo que de acuerdo con la figura 3.2 cumple:

$$\text{tang } \xi = \frac{r_L \cdot \sin \theta}{r - r_L \cdot \cos \theta} \quad (3.18)$$

teniendo en cuenta las expresiones (3.10) y (3.11), la expresión (3.15) que daba la intensidad producida en un punto (r, z) del fotorreactor en función de un punto P de la lámpara función a su vez de un parámetro angular θ queda:

$$I_\lambda = \frac{U_\lambda \cdot r_L \cdot \exp(-\mu_\lambda \cdot x) \cdot d\theta}{2(r_L^2 + r^2 - 2r_L \cdot r \cdot \cos \theta)^{1/2}} \quad (3.19)$$

siendo

$$x = \frac{r(r - r_L \cos \theta)}{a} - (R_1^2 - \frac{r_L^2 \cdot r^2 \cdot \sin^2 \theta}{a^2})^{1/2} \quad (3.20)$$

Integrando la expresión (3.19) entre θ y 2π para el ángulo θ se obtendrá el valor de la intensidad en el punto (r, z) que resulta independiente de la coordenada axial z .

$$I_\lambda = U_\lambda \int_0^\pi \frac{r_L \cdot \exp(-\mu_\lambda x) \cdot d\theta}{(r_L^2 + r^2 - 2r \cdot r_L \cdot \cos \theta)^{1/2}} \quad (3.21)$$

siendo x y a funciones de θ según las expresiones (3.20) y (3.16) respectivamente.

Considerando $n-1$ espesores y siendo $\mu_{i,\lambda}$ el coeficiente de extinción de la sustancia entre R_i y R_{i-1} el valor de $e^{-\mu_\lambda \cdot x}$ de la expresión (3.21) deberá ser sustituido por:

$$e^{-\sum_{i=1}^n \mu_{i,\lambda} \cdot x_i}$$

siendo

$$x_1 = x \quad \text{definido en (3.20)}$$

$$x_i = (R_{i-1}^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2} - (R_i^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2} \quad (3.22)$$

estando ξ definido en la expresión (3.18)

Usando los mismos parámetros adimensionales definidos en el Apartado anterior 3.1.1 (ecuaciones (3.5), (3.12), (3.14)) el perfil de intensidades se puede escribir como:

$$\sigma_{\lambda} = \int_0^{\pi} \frac{\exp(-\eta_{1,\lambda} (P \cos \xi - (1-P^2 \sin^2 \xi)^{1/2}) - \sum_{i=2}^n \eta_{i,\lambda} \left(\frac{h_i}{h_{i-1}} (1-P^2 h_{i-1}^2 \cdot \right. \\ \left. \frac{(1+(P.m)^2 - 2P.m \cos \theta)^{1/2}}{\sin^2 \xi} \right)^{1/2} - (1-P^2 h_i^2 \sin^2 \xi)^{1/2} \right) \cdot d\theta}{\text{siendo}} \quad (3.23)$$

$$\xi = \arctan \frac{\sin \theta}{P.m - \cos \theta} \quad (3.24)$$

Las expresiones (3.23) y (3.24) dan el valor del perfil de intensidades para una longitud de onda λ con la consideración de $n-1$ espesores ópticos entre la lámpara y el reactor, debiéndose realizarse para su cálculo una integración numérica ya que la expresión (3.23) no tiene solución analítica.

3.1.3 .- Modelo cilíndrico radial extenso

En este modelo se considera la lámpara como un cilindro en el que cada elemento de volumen emite radialmente con igual intensidad.

Análogamente al caso anterior aplicando la ley del balance de radiación entre un punto P de la lámpara (Figura 3.3) y otro del reactor de coordenadas (r,z) se obtiene:

$$I_{\lambda} = \frac{S_{P,\lambda} \cdot \exp(-\mu_{\lambda} \cdot x)}{2\pi \cdot a} \quad (3.25)$$

La relación entre la energía emitida por el elemento P y la energía por unidad de volumen es:

$$S_{P,\lambda} = S_{V,\lambda} \cdot y \cdot dy \cdot d\theta \quad (3.26)$$

geométricamente

$$a = (y^2 + r^2 - 2r \cdot y \cdot \cos \theta)^{1/2} \quad (3.27)$$

y el camino óptico

$$x = \frac{r(r-y \cdot \cos \theta)}{a} - \left(R_1^2 - \frac{r \cdot y^2 \cdot \sin^2 \theta}{a^2} \right)^{1/2} \quad (3.28)$$

Para calcular la intensidad total que le llega de la lámpara al

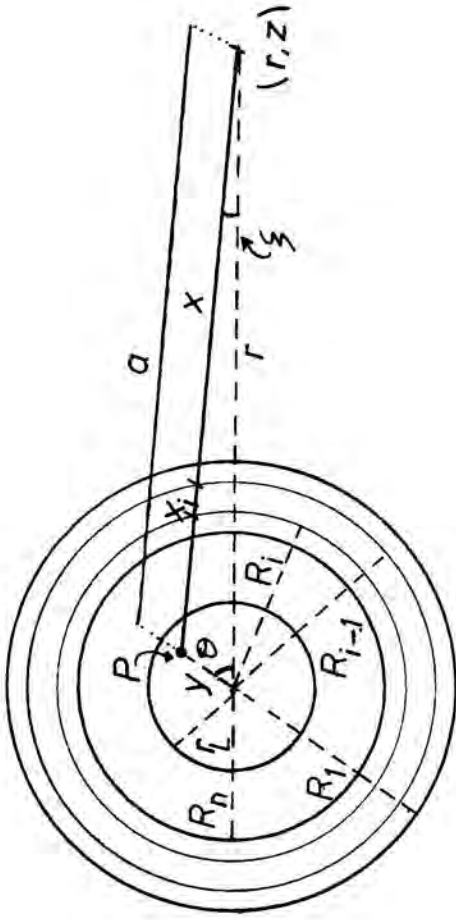


Figura 3.3

punto (r, z) deberá efectuarse una integración para toda la lámpara de la expresión (3.25)

Integrando respecto a θ desde $0-2\pi$ y respecto a y desde $0-r_L$ la expresión (3.25) queda:

$$I_{\lambda}^1 = \frac{S_{L,\lambda}}{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{r_L} \frac{y \cdot \exp(-\mu_{\lambda} \cdot x) \cdot dy \cdot d\theta}{a} \quad (3.29)$$

dónde a y x están definidos en las expresiones (3.27) y (3.28); asimismo por simetría la integración entre 0 y 2π es el doble de la integración entre 0 y π .

Al considerar la existencia de varios filtros de radiación debe sustituirse el valor de $\mu_{\lambda} \cdot x$ por:

$$\sum_{i=1}^n \mu_{\lambda, i} \cdot x_i$$

siendo

$$x_1 = x \text{ definido por (3.28)}$$

$$x_i = (R_{i-1}^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2} - (R_i^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2} \quad (3.30)$$

estando definido el ángulo ξ por:

$$\xi = \text{arc tang} \frac{y \cdot \text{sen } \theta}{r - y \cdot \text{cos } \theta} \quad (3.31)$$

Usando los parámetros adimensionales definidos anteriormente (ecuaciones (3.5), (3.12), (3.14)) y definiendo uno nuevo

$$\tau = y/r_L$$

el perfil de intensidades (ecuación 3.29) queda de la forma

$$\sigma_{\lambda} = 2 \int_0^{\pi} \int_0^1 \frac{\exp(-n_{1,\lambda} (P \cos \xi - (1-P^2 \sin^2 \xi)^{1/2}) - \sum_{i=1}^n n_{i,\lambda} \left(\frac{h_i}{h_{i-1}} (1-P^2 \cdot (1 + \frac{P \cdot m}{\tau})^2 - 2P \cdot m / \tau \cdot \cos \theta)^{1/2} \right)}{h_{i-1}^2 \cdot \text{sen}^2 \xi)^{1/2} - (1-P^2 \cdot h_i^2 \cdot \text{sen}^2 \xi)^{1/2}} d\tau \cdot d\theta \quad (3.32)$$

siendo

$$\xi = \text{arc tang} \frac{\tau \cdot \text{sen } \theta}{P \cdot m - \tau \cdot \text{cos } \theta} \quad (3.33)$$

3.1.4 .- Modelo lineal esférico

Análogamente al modelo lineal radial desarrollado en el Apartado 3.1.1 el modelo lineal esférico se encuentra bastante desarrollado en la bibliografía, especialmente en los trabajos de Jacob y Dranoff

(58), (59), (60). Mediante mediciones experimentales hallaron estos autores que existía una variación de la intensidad de radiación según la coordenada axial, lo que daba lugar a que en un fotorreactor anular la intensidad de radiación dependiera de las coordenadas radial y axial.

En este modelo se supone que la lámpara es una línea que emite esféricamente. La expresión matemática resultante de esta hipótesis ya tratada en el Apartado 2.1.4 es:

$$I_{\lambda} = \frac{S_{L, \lambda}}{4 \pi} \int_{-z}^{+z} \frac{\exp(-\mu_{\lambda} \cdot x) \cdot dz''}{r^2 + z''^2} \quad (3.34)$$

siendo

$$x = (r - R_1)(r^2 + z''^2)^{1/2} / r \quad (3.35)$$

En el mencionado Apartado 2.1.4 se pueden encontrar los significados de los valores que aparecen en las expresiones anteriores.

La consideración de la existencia de filtros de radiación hace que el término $\mu_{\lambda} \cdot x$ sea sustituido por $\sum_{i=1}^n \mu_{\lambda, i} \cdot x_i$ siendo

$$x_1 = x \text{ definido en la expresión (3.35)}$$

$$x_i = (R_{i-1} - R_i)(r^2 + z''^2)^{1/2} / r \quad (3.36)$$

La expresión (3.34) puede ponerse en forma adimensional definiendo los siguientes parámetros

$$T = z/L ; Q = L/R_1 ; \chi = z''/L \quad (3.37)$$

y usando los parámetros adimensionales $\mu_{i, \lambda}$; P ; h_i y m , ya definidos en los apartados anteriores. Se tendrá:

$$\sigma_{\lambda} = \frac{\pi \cdot Q}{2 \cdot m} \int_{-T}^{+T} \frac{\exp\left\{(-\eta_{1, \lambda} (P-1) - \sum_{i=2}^n \eta_{i, \lambda} \left(\frac{h_i}{h_{i-1}} - 1\right)) (P^2 + \chi^2 Q^2)^{1/2} (1/P)\right\}}{(P^2 + \chi^2 Q^2)} \cdot dz \quad (3.38)$$

en esta expresión (3.38) empieza a tener importancia la geometría de la lámpara estando incluida la longitud emisora de la misma, no obstante no hay influencia del radio de la lámpara. Este modelo corresponde a una lámpara de radio despreciable en relación a su altura.

3.1.5 .- Modelo cilíndrico esférico no extenso

La lámpara se considera como un cilindro cuya superficie lateral emite esféricamente.

El balance de radiación entre un punto P de la lámpara y otro de coordenadas (r, z) del reactor, corresponde a la expresión de la ley de Lambert para emisión esférica (Figura 3.4)

$$\frac{1}{a^2} \frac{d}{da} (a^2 \cdot I_\lambda) = -\mu_\lambda \cdot I_\lambda \quad (3.39)$$

dando lugar a

$$I_\lambda = \frac{S_{P,\lambda}}{4\pi a^2} \cdot \exp(-\sum_{i,\lambda} \mu_{i,\lambda} x_i) \quad (3.40)$$

ahora bien la energía de un punto de la lámpara $S_{P,\lambda}$ en función de la energía por unidad de área lateral $S_{A,\lambda}$ es:

$$S_{P,\lambda} = S_{A,\lambda} \cdot dA \quad (3.41)$$

siendo el diferencial de área

$$dA = r_L \cdot d\theta \cdot dz'' \quad (3.42)$$

de acuerdo con la figura 3.4

El valor de la intensidad en este punto (r, z) será la integración de todos los rayos procedentes de la lámpara, es decir

$$I_\lambda = \frac{S_{A,\lambda}}{4\pi} \int_{\theta} \int_{z''} \frac{r_L \cdot \exp(-\sum_{i,\lambda} \mu_{i,\lambda} x_i)}{a^2} d\theta \cdot dz'' \quad (3.43)$$

la integración debe efectuarse para toda la zona emisora de la lámpara, con lo que los límites de integración serán:

- para la variable θ desde $\theta \rightarrow 2\pi$
- para la variable z'' desde $-z \rightarrow L-z$

siendo L la longitud efectiva de la lámpara.

Geométricamente

$$a^2 = r^2 + r_L^2 + z''^2 - 2r \cdot r_L \cos \theta \quad (3.44)$$

la relación entre $S_{A,\lambda}$ y el parámetro U_λ se obtuvo en el Apartado

3.1.2 y resultó

$$S_{A,\lambda} = U_\lambda \cdot \Pi \quad (3.45)$$

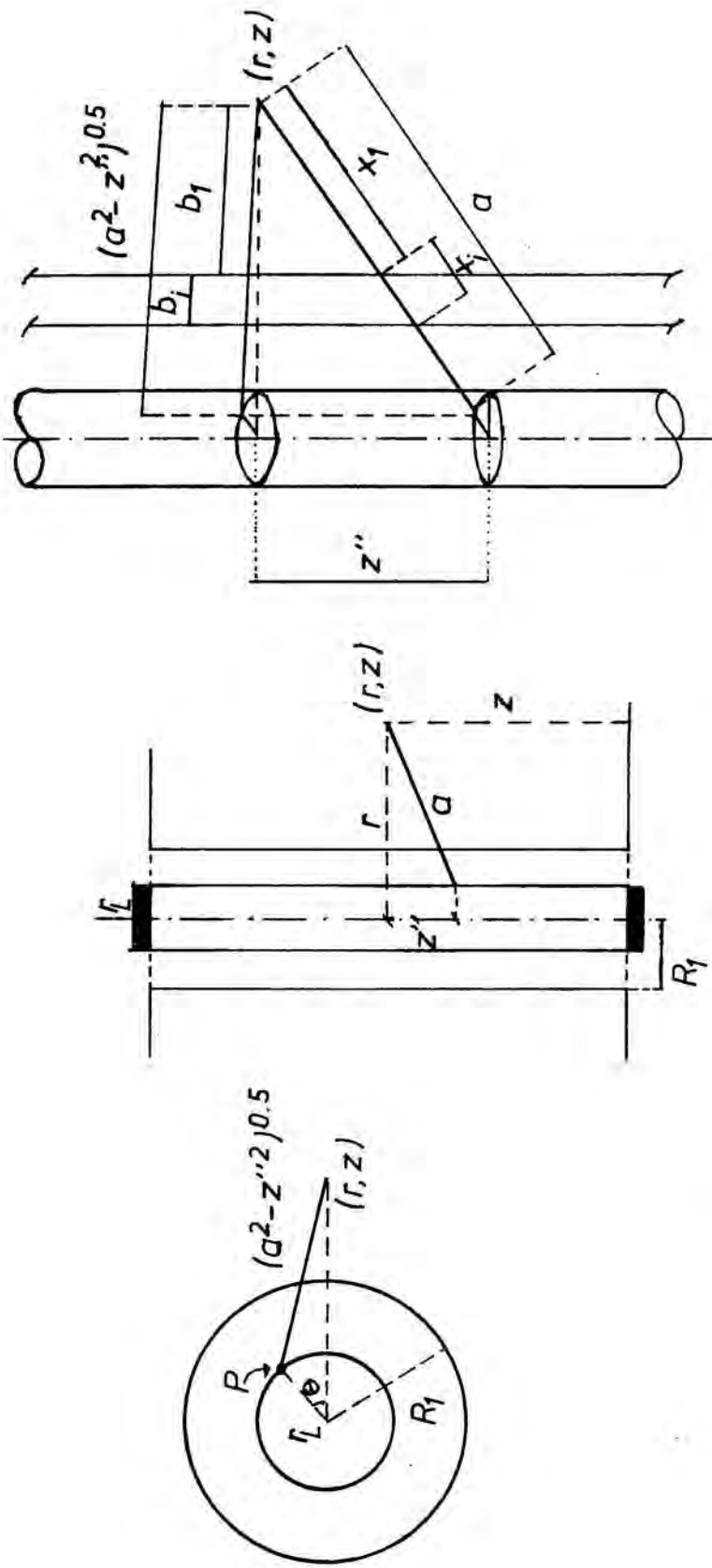


Figura 3.4

pueden deducirse geométicamente los valores de los caminos ópticos que resultan:

$$x_1 = b_1 \cdot \frac{a}{(a^2 - z^2)^{1/2}} \quad (3.46)$$

siendo

$$b_1 = r \cdot \cos \xi - (R_1^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2} \quad (3.47)$$

$$\xi = \text{arc tang} \frac{r_L \cdot \sin \theta}{r - r_L \cdot \cos \theta} \quad (3.48)$$

correspondiente al reactor, y

$$x_i = b_i \cdot \frac{a}{(a^2 - z^2)^{1/2}} \quad (3.49)$$

siendo

$$b_i = (R_{i-1}^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2} - (R_i^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2} \quad (3.50)$$

correspondiente a los distintos espesores ópticos.

Mediante el uso de los parámetros adimensionales $\sigma, Q, m, T, \eta_{i,\lambda}, P, h_i, \chi$ definidos en los anteriores apartados la expresión general de la ecuación (3.43) queda:

$$\sigma_\lambda = \frac{Q \cdot m}{2} \int_{-T}^{1-T} \int_0^\pi \frac{\exp(-(\eta_{1,\lambda} (P \cos \xi - (1 - P^2 \sin^2 \xi)^{1/2}) - \sum_{i=2}^n \eta_{i,\lambda} (((1 - P^2 \cdot h_{i-1}^2 \sin^2 \xi)^{1/2} / h_i / h_{i-1} - (1 - P^2 \cdot h_i^2 \sin^2 \xi)^{1/2})) f))}{(P \cdot m)^2 + 1 + (\chi \cdot Q \cdot m)^2 - 2P \cdot m \cdot \cos \theta} d\theta \cdot d\chi \quad (3.51)$$

$$f = \frac{((P \cdot m)^2 + 1 + (\chi \cdot Q \cdot m)^2 - 2P \cdot m \cdot \cos \theta)^{1/2}}{((P \cdot m)^2 + 1 - 2P \cdot m \cdot \cos \theta)^{1/2}} \quad (3.52)$$

$$\xi = \text{arc tang} ((\sin \theta) / (P \cdot m \cdot \cos \theta)) \quad (3.53)$$

La ecuación (3.51) no tiene solución analítica por lo cual deberá realizarse una integración numérica para su resolución. El método de integración numérica a usar puede ser en principio cualquiera, dependiendo sólo de la precisión necesaria con que interese el perfil de intensidades. Se ha elegido el método de Gauss de cuatro y cinco puntos discutiéndose esta elección más adelante en la Sección 3.4.

3.1.6 .- Modelo cilíndrico esférico extenso

En este caso se considera a la lámpara como un cilindro cuyo valu-

men emite esféricamente. Esta hipótesis dá lugar a un modelo que se acercará más al perfil real de radiación.

Análogamente al modelo desarrollado en el Apartado anterior 3.1.5 un balance de radiación entre un punto cualquiera de la zona emisora de la lámpara y otro del fotorreactor (Figura 3.5) da lugar a la expresión:

$$I_{\lambda} = \frac{S_{P,\lambda} \cdot \exp(-\sum \mu_{i,\lambda} x_i)}{4\pi \cdot a^2} \quad (3.54)$$

ahora bien

$$S_{P,\lambda} \equiv S_{V,\lambda} \cdot dV \quad (3.55)$$

siendo $S_{V,\lambda}$ la energía emitida por la lámpara por unidad de volumen, a su vez

$$dV = y \cdot d\theta \cdot dy \cdot dz'' \quad (3.56)$$

con lo que el valor de la intensidad en el punto (r, z) será:

$$I_{\lambda} = \frac{S_{V,\lambda}}{4\pi} \int_{z''} \int_{\theta} \int_y \frac{y \cdot \exp(-\sum \mu_{i,\lambda} x_i)}{a^2} \cdot d\theta \cdot dy \cdot dz'' \quad (3.57)$$

los límites de integración son:

- para la variable y desde $0 \rightarrow r_L$
- para la variable θ desde $0 \rightarrow 2\pi$
- para la variable z'' desde $-z \rightarrow L-z$

es decir se integrará para todo el volumen de la lámpara.

Se tiene además que:

$$a^2 = r^2 + y^2 + z''^2 - 2r \cdot y \cdot \cos \theta \quad (3.58)$$

siendo el valor del camino óptico

$$x_1 = (r \cdot \cos \xi - (R_1^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2}) \frac{a}{(a^2 - z''^2)^{1/2}} \quad (3.59)$$

para el fotorreactor y

$$x_i = ((R_{i-1}^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2} - (R_i^2 - r^2 \cdot \sin^2 \xi)^{1/2}) \frac{a}{(a^2 - z''^2)^{1/2}} \quad (3.60)$$

para las diversas soluciones filtrantes

Las expresiones (3.59) y (3.60), las mismas que en el anterior modelo, pero en este caso es:

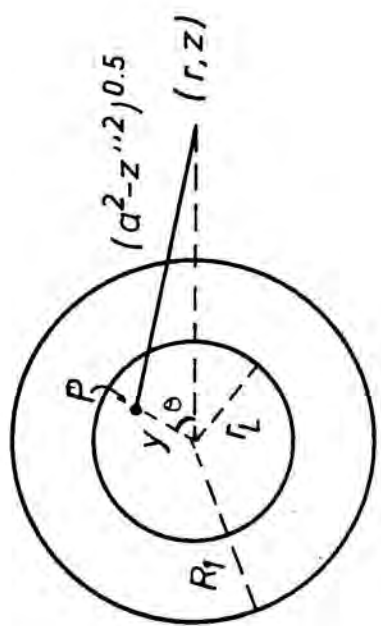
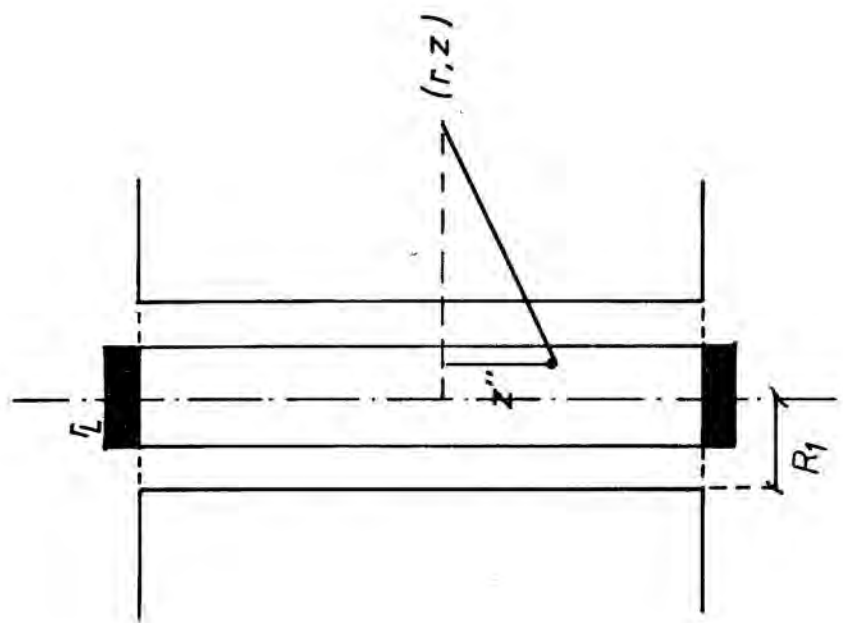


Figura 3.5

$$\xi = \text{arc tang}((y \cdot \text{sen } \theta)/(r - y \cdot \text{cos } \theta)) \quad (3.61)$$

Usando los parámetros adimensionales definidos en los anteriores apartados, es decir, ecuaciones (3.5), (3.12), (3.14), (3.37).

$P=r/R_1$; $\eta_{i,\lambda} = \mu_{i,\lambda} \cdot R_i$; $h_i = R_1/R_i$; $\sigma_\lambda = I_\lambda/U_\lambda$; $m=R_1/r_L$; $T=z/L$; $Q=L/R_1$
además de

$$\chi = z''/L ; \tau = y/r_L$$

valores que desaparecerán al efectuarse la integración.

La expresión (3.57) para el cálculo del perfil de intensidades será:

$$\sigma_\lambda = Q \cdot m \int_{-\tau}^{1-T} \int_0^\pi \int_0^1 \frac{\exp(-(\eta_{1,\lambda} (P \cos \xi - (1-P^2 \text{sen}^2 \xi)^{1/2}) - \sum_{i=2}^n \eta_{i,\lambda} ((1-P^2 h_{i-1}^2 \text{sen}^2 \xi)^{1/2} h_i/h_{i-1} - (1-P^2 h_i^2 \text{sen}^2 \xi)^{1/2})) f)}{(P \cdot m)^2 + \tau^2 + (\chi \cdot m \cdot Q)^2 - 2P \cdot m \cdot \tau \cdot \text{cos } \theta} \tau \cdot d\theta \cdot d\chi \cdot d\tau$$

siendo $f = \frac{\text{sen}^2 \xi)^{1/2} h_i/h_{i-1} - (1-P^2 h_i^2 \text{sen}^2 \xi)^{1/2}}{((P \cdot m)^2 + \tau^2 + \chi \cdot Q \cdot m^2 - 2P \cdot m \cdot \tau \cdot \text{cos } \theta)^{1/2}}$ (3.62)

$$f = \frac{((P \cdot m)^2 + \tau^2 + \chi \cdot Q \cdot m^2 - 2P \cdot m \cdot \tau \cdot \text{cos } \theta)^{1/2}}{((P \cdot m)^2 + \tau^2 - 2P \cdot m \cdot \tau \cdot \text{cos } \theta)^{1/2}} \quad (3.63)$$

$$\xi = \text{arc tang} ((\tau \cdot \text{sen } \theta)/(P \cdot m - \tau \cdot \text{cos } \theta)) \quad (3.64)$$

La ecuación (3.63) no posee un método analítico de resolución por lo que se ha utilizado un método de integración numérica por Gauss de tres, cuatro y cinco puntos debido a ser un método preciso que exige pocos puntos a estudiar con el consiguiente ahorro de tiempo de cálculo para cualquier computadora digital.

3.2 .- EFECTO DE LA REFRACCION

En los modelos teóricos de radiación desarrollados en la Sección 3.1 no se ha considerado el efecto de la refracción que sufren los rayos al cambiar de medio. En esta sección se vá a considerar el modelo lineal esférico incluyendo el efecto de la refracción. La elección de este modelo se debe a la relativa sencillez de los cambios que dá a lugar.

Tal como muestra la figura 3.6 el camino óptico considerado en el modelo matemático del lineal esférico es A-D. Si se considera que hay refracción de los rayos este camino será menor (A-B) influenciando dentro de una exponencial negativa por lo que cabe esperar perfiles de intensidad más elevados al considerar la refracción.

Para el cálculo del camino óptico real se debe resolver el triángulo ABC para hallar el valor real del ángulo ξ en función de las coordenadas del punto y del índice de refracción n .

$$n = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } \xi} \quad (3.65)$$

de acuerdo con la figura 3.6 el valor del ángulo γ resulta:

$$\gamma = \text{arc tang} \frac{BC \cdot \text{sen}(\pi - i + \xi)}{AB - BC \cdot \text{cos}(\pi - i + \xi)} \quad (3.66)$$

siendo

$$BC = R_n / \text{cos } i \quad (3.67)$$

$$AB = (r - R_n) / \text{cos } \xi \quad (3.68)$$

donde R_n es el radio de un cilindro imaginario en el cual el rayo se refracta.

Sustituyendo (3.65), (3.67), (3.68) en (3.66) resulta:

$$\gamma = \text{arc tang} \frac{R_n \cdot \text{sen}(\pi + \xi - \text{arc sen}(n \cdot \text{sen } \xi)) / (1 - n^2 \cdot \text{sen}^2 \xi)^{1/2}}{\{(r - R_n) / \text{cos } \xi\} - R_n \cdot \text{cos}(\pi + \xi - \text{arc sen}(n \cdot \text{sen } \xi)) / \sqrt{1 - n^2 \cdot \text{sen}^2 \xi}}$$

ahora bien

$$\theta = \xi + \gamma \quad (3.70)$$

(3.69)

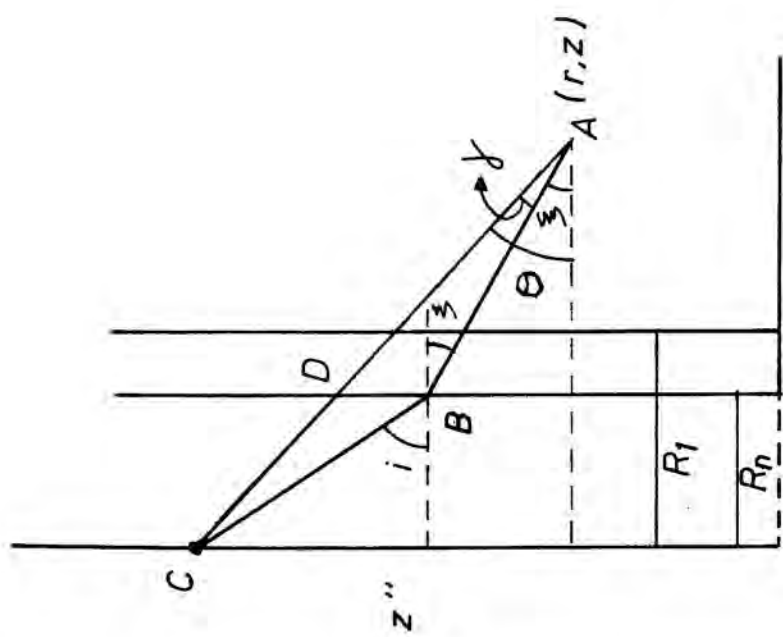


Figura 3.6

siendo

$$\theta = \text{arc tang } (z''/r) \quad (3.71)$$

sustituyendo (3.69) y (3.71) en (3.70) se obtiene una función implícita de ξ .

$$0 = \xi + \text{arc tang} \frac{\frac{R_n}{(1-n^2 \cdot \text{sen}^2 \xi)^{1/2}} \cdot \text{sen}(\pi + \xi - \text{arc sen}(n \cdot \text{sen} \xi))}{\frac{r-R_n}{\cos \xi} - \frac{R_n}{(1-n^2 \cdot \text{sen}^2 \xi)^{1/2}} \cdot \cos(\pi + \xi - \text{arc sen}(n \cdot \text{sen} \xi))} - \text{arc tg} \frac{z}{r} \quad (3.72)$$

recordando los parámetros dimensionales:

$$h_n^{-1} = R_n/R_1 ; \chi = z/L ; P = r/R_1 ; Q = L/R_1 \quad (3.73)$$

la expresión (3.72) resulta:

$$0 = \xi + \text{arc tang} \frac{\frac{h_n^{-1}}{(1-n^2 \cdot \text{sen}^2 \xi)^{1/2}} \cdot \text{sen}(\pi + \xi - \text{arc sen}(n \cdot \text{sen} \xi))}{\frac{P-h_n^{-1}}{\cos \xi} - \frac{h_n^{-1}}{(1-n^2 \cdot \text{sen}^2 \xi)^{1/2}} \cdot \cos(\pi + \xi - \text{arc sen}(n \cdot \text{sen} \xi))} - \text{arc tg} \frac{\chi Q}{P} \quad (3.74)$$

El valor de ξ debe calcularse por iteración, escogiéndose el método de Newton-Rapson debido a su gran convergencia.

Una vez obtenido el valor de ξ deberá sustituirse en la expresión:

$$\sigma_\lambda = \frac{\pi \cdot Q}{2 \cdot m} \int_{-\tau}^{1-\tau} \frac{\exp((-n_{1,\lambda}^{(P-1)} - \sum_{i=2}^n n_{i,\lambda} (\frac{h_i}{h_{i-1}} - 1)) \cdot \cos^{-1} \xi)}{(P^2 + \chi^2 \cdot Q^2)} \cdot d\chi \quad (3.75)$$

análoga a la ecuación (3.38) para el modelo lineal esférico que dará el perfil de intensidad para el caso de refracción.

Para este cálculo se ha desarrollado un programa en FORTRAN IV que puede encontrarse en el Apéndice de este trabajo (Sección 8.2).

3.3 .- EFECTO DE LA REFLEXION EN LA PARED EXTERNA DEL REACTOR

La consideración de cubrir ópticamente el reactor usándo una sustancia reflectante envolviendo la pared externa del mismo puede resolverse considerándo que esta pared es otro emisor de fotones. Dicha hipótesis fué realizada con éxito por Zolner y Williams (45) en la creación de un modelo de radiación tridimensional para el fotorreactor elíptico.

Se considerará asimismo que la energía emitida por unidad de superficie de la pantalla ($(S_{V,\lambda})_w$) es proporcional a la intensidad que recibe directamente de la lámpara, o sea:

$$(S_{A,\lambda})_w = \alpha \cdot (I_{w,\lambda})_0 \quad (3.76)$$

siendo por tanto la intensidad de radiación en un punto del fotorreactor igual a la suma de ambos efectos (lámpara y pared).

Para los fotorreactores de fuente de radiación exterior la bibliografía muestra dos modelos de radiación: el modelo radial y el modelo difuso. En el Apartado 3.3.1 se aplicará el modelo de emisión radial para la pared externa del fotorreactor y en el Apartado 3.3.2 el modelo difuso.

3.3.1 .- Modelo radial

Este modelo que se aplica preferentemente al fotorreactor elíptico considera a todos los rayos coplanarios y que pasan por el centro del fotorreactor.

La expresión a que dá lugar esta hipótesis es:

$$I_{\lambda} = \alpha (I_{w,\lambda})_0 \cdot \frac{R_0}{r} \cdot (\exp(-\mu_{1,\lambda}(R_0-r)) + \exp(-\sum_{i=2}^n \mu_{i,\lambda} x_i)) \quad (3.77)$$

siendo

$$x_1 = R_0 + r - 2R_1 \quad (3.78)$$

$$x_i = 2(R_{i-1} - R_i) \quad (3.79)$$

La fórmula (3.77), que dá el valor de la intensidad debido a la pared en cualquier punto del reactor, resulta análoga a la del modelo

lineal radial desarrollada en el Apartado 3.1.1. Los dos términos exponenciales son debidos a que en cada punto del reactor convergen dos rayos procedentes de la pared, uno que ha pasado por el centro del fotorreactor y el otro que aún no (Figura 3.7), con la complejidad de que el rayo que pasa por el centro sufre una serie de atenuaciones a su paso por las diversas soluciones filtrantes.

Usando los mismos parámetros adimensionales definidos en el modelo lineal radial (ecuación 3.5) el efecto de la reflexión en la pared puede expresarse

$$G_{\lambda}'' = \alpha \cdot \frac{\exp(-\mu_{1,\lambda}(h_0^{-1}-P)) + \exp(-\sum_{i=1}^n \mu_{i,\lambda} x_i)}{P \cdot h_0} \quad (3.80)$$

siendo

$$x_1 = h_0^{-1} + P - 2 \quad (3.81)$$

$$x_i = 2((h_i/h_{i-1}) - 1) \quad (3.82)$$

Este modelo se ha desarrollado en lenguaje FORTRAN IV y se ha introducido en el programa de cálculo del perfil de intensidades que se muestra en la Sección 8.1. Sólomente se considera cuando la emisión de la lámpara se supone coincidente al modelo lineal radial (Apartado 3.1.1)

3.3.2.- Modelo difuso

Este modelo se basa en la hipótesis sostenida por Matsuura y Smith (44) para el fotorreactor tubular elíptico. Aplicadas al fotorreactor anular se reducen a considerar que cada punto del reflector emite radialmente dentro de un ángulo $2\bar{\theta}$. (Figura 3.8).

Luego para un punto situado a distancia r del centro del reactor solamente recibirá radiación procedente de la pared de una zona de la misma tal como indica la figura 3.8, siendo el ángulo de barrido ξ .

$$\xi = \text{arc tang} \left(\frac{2a \cdot r}{R_0^2 - (a^2 + r^2)} - 1 \right)^{1/2} \quad (3.83)$$

siendo

$$a = R_0 \cos \bar{\theta} - (r^2 - R_0^2 \sin^2 \bar{\theta})^{1/2} \quad (3.84)$$

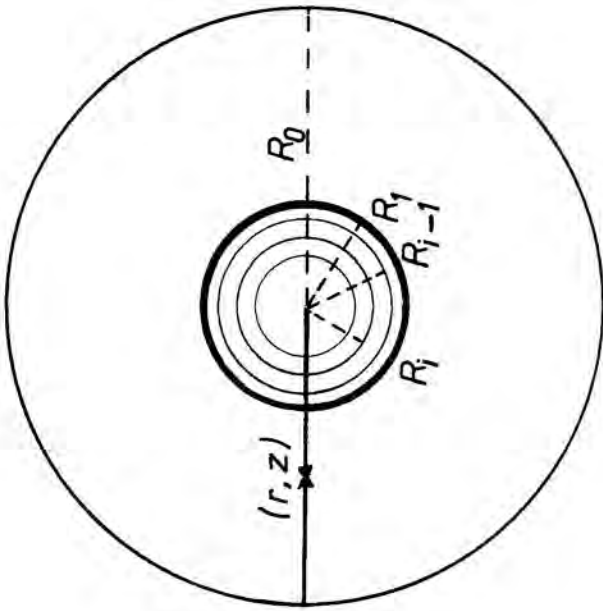


Figura 3.7

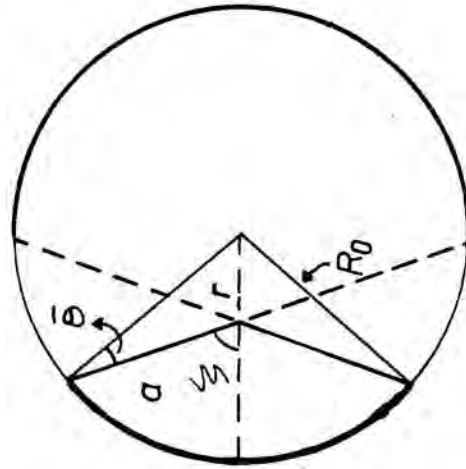
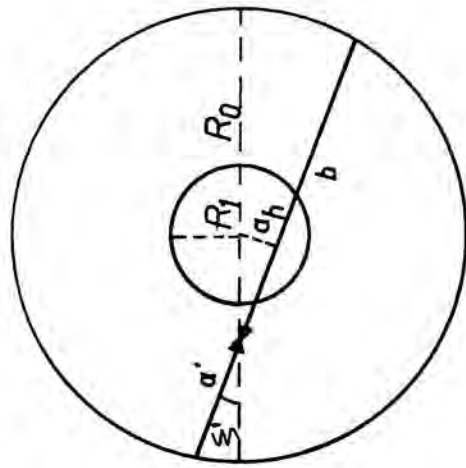


Figura 3.8

y la intensidad en este punto r debida a la pared será:

$$I_{\lambda} = \frac{\alpha (I_{w,\lambda})_0}{2\bar{\theta}} \cdot \int_{-\xi}^{\xi} (\exp(-\sum_{i=1}^k \mu_{i,\lambda} x_i) + \exp(-\mu_{1,\lambda} a')) d\xi' \quad (3.85)$$

$$a' = (R_0^2 - r^2 \sin^2 \xi')^{1/2} - r \cos \xi' \quad (3.86)$$

correspondiente al rayo que viene directamente de la pared.

Por lo que respecta al otro rayo se tiene que averiguar cuantas soluciones filtrantes atraviesa. Para lo cual hay que definir un a_h .

$$a_h = r \sin \xi' \quad (3.87)$$

si $a_h \geq R_1$ el rayo no corta a ninguna solución filtrante y el valor

$\sum \mu_i x_i$ de (3.85) se reduce a:

$$\sum_{i=1}^k \mu_{i,\lambda} x_i = \mu_{1,\lambda} (2r \cos \xi' + a') \quad (3.88)$$

en caso contrario ($a_h < R_1$) se tiene que:

$$x_1 = (b - 2(R_1^2 - r^2 \sin^2 \xi')^{1/2}) \quad (3.89)$$

$$x_i = 2((R_{i-1}^2 - r^2 \sin^2 \xi')^{1/2} - (R_i^2 - r^2 \sin^2 \xi')^{1/2}) \quad (3.90)$$

y el sumatorio $\sum_{i=1}^k \mu_i x_i$ se deberá extender hasta que se encuentre un

$R_i^1 < a_h$ para el cual

$$x_i^1 = 2((R_{i-1}^2 - r^2 \sin^2 \xi')^{1/2} - (R_i^1)^2 - r^2 \sin^2 \xi')^{1/2} \quad (3.91)$$

Para el caso cuando se hace $r \leq R \sin \bar{\theta}$ los valores del intervalo de integración de la ecuación (3.85) son:

$\pm \pi/2$ y $-\pi/2$ ya que se entra en la zona difusa del fotorreactor.

Análogamente cuando el ángulo $2\bar{\theta}$ de emisión de la pared es igual a π se tiene zona difusa en el fotorreactor, es decir los rayos convergen a cada punto del fotorreactor de todas las direcciones y con la misma intensidad.

Como en el modelo anterior se ha desarrollado un programa de este modelo usando variables adimensionales y se ha introducido en el programa de cálculo del perfil de intensidades (Sección 8.1) como una subrutina.

3.4 .- BALANCE DE MATERIAS PARA UN CINETICA GENERAL

Tal como se indicó en la Sección 3.1 en todos los modelos de radiación se ha considerado la longitud efectiva de la lámpara igual a la del reactor. Esta hipótesis sólo es aplicable cuando la longitud del reactor sea menor o igual a la de la lámpara.

Se considerará ahora el caso de longitud del reactor mayor que la lámpara.

Para este caso de acuerdo con la figura 3.9 la integración de la lámpara en toda su longitud será:

$\int_{-z+1}^{L-z+1} 1$ en vez de \int_{-z}^{L-z} según las ecuaciones (3.34) del modelo

lineal esférico, (3.43) del modelo cilíndrico esférico no extenso, y (3.57) del modelo cilíndrico esférico extenso.

Si L_L es la longitud de la lámpara se tendrá:

$$L = L_L + l_1 + l_2$$

y definiendo nuevos parámetros adimensionales:

$$L_a = L_L/L ; D_L = l_1/L \quad (3.92)$$

los límites de integración serán:

$$(1 - T - D_L) \text{ y } (-T + 1 - D_L - L_a)$$

límites que sustituirán a $1-T$ y $-T$ de las expresiones (3.38) del modelo lineal esférico, (3.51) del modelo cilíndrico esférico no extenso, y (3.62) del modelo cilíndrico esférico extenso.

El balance de materias para un componente cuando se alcanza el régimen estacionario es:

$$q \cdot C_0 - \int_V \rho \cdot dV = q \cdot C \quad (3.93)$$

siendo:

$$\rho = \rho(C, I_{\lambda 1}, I_{\lambda 2}, \dots, I_{\lambda n}) \quad (3.94)$$

función de la concentración en el tanque y de las intensidades de

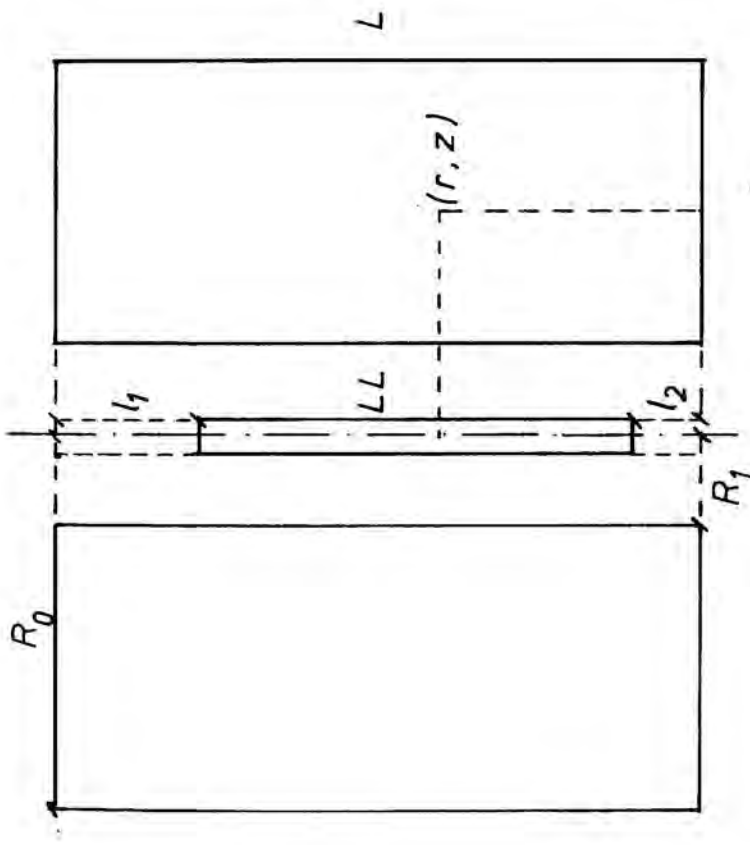


Figura 3.9

las longitudes de onda de absorción.

usando parámetros adimensionales como la conversión y el tiempo de residencia,

$$\theta_r = q/V ; \quad \psi = C/C_0 \quad (3.95)$$

la ecuación (3.93) se transforma en:

$$1 - \theta_r \bar{\rho} / C_0 = \psi \quad (3.96)$$

siendo $\bar{\rho}$ la cinética media, función de la posición en el reactor.

$$\bar{\rho} = \frac{1}{V} \int_V \rho \cdot dV \quad (3.97)$$

que valdrá:

$$\bar{\rho} = \frac{2}{(R_0^2 - R_1^2)L} \cdot LL \int_{R_1}^{R_0} \rho(r) r \cdot dr \quad (3.98)$$

para un modelo radial y

$$\bar{\rho} = \frac{2}{(R_0^2 - R_1^2)L} \cdot \int_{R_1}^{R_0} \int_0^L \rho(r, z) r \cdot dr \cdot dz \quad (3.99)$$

para un modelo esférico.

Ecuaciones que se pueden expresar en forma de variables adimensionales introduciendo las variables h_0, L_a, P y T ; y definiendo además:

$$\Omega = \frac{\rho(C, I_\lambda)}{\rho(C_0, I_{w, \lambda})} \quad (3.100)$$

$$\bar{\Omega} = \frac{\bar{\rho}(C, I_\lambda)}{\rho(C_0, I_{w, \lambda})} \quad (3.101)$$

$\rho(C_0, I_{w, \lambda})$ es el valor de la velocidad en la pared del reactor considerando la concentración a la entrada del mismo. Para los modelos esféricos donde $I_{w, \lambda}$ es función de la coordenada axial se toma el máximo valor del mismo que corresponde al punto de la pared de coordenada axial $L_2 + LL/2$.

Resulta:

$$\bar{\Omega} = \frac{2}{h_0^{-2} - 1} \cdot L_a \int_1^{h_0^{-1}} \Omega(P) P \cdot dP \quad (3.102)$$

para los modelos radiales y

$$\bar{\Omega} = \frac{2}{h_0^{-2} - 1} \int_1^{h_0^{-1}} \int_0^1 \Omega(P, T) P \cdot dP \cdot dT \quad (3.103)$$

para modelos esféricos.

Sustituyendo (3.101) en (3.96) se tiene:

$$1 - \theta_r \cdot \bar{\Omega} \cdot \rho(C_0, I_{w, \lambda}) / C_0 = \psi \quad (3.104)$$

y definiendo un nuevo parámetro

$$\beta = \theta_r \cdot \rho(C_0, I_{w, \lambda}) / C_0 \quad (3.105)$$

se tiene:

$$\beta = \frac{(1 - \psi)}{\bar{\Omega}} \quad (3.106)$$

Esta expresión relaciona un parámetro función del tiempo de residencia (β) con otro función de la conversión (ψ).

Se ha elaborado un programa que introduciendo los diversos parámetros geométricos adimensionales del fotorreactor: Q , m , h_i , D_L , L_a , las características reflectantes de la pared: α , $\bar{\theta}$, las características de la reacción: Ω (cinética), ψ (conversión), $\eta_{i, \lambda}$ (absorbancia), el rendimiento del aparato: $U_{\lambda}(\sigma_{w, \lambda}^I)$ y el modelo de radiación elegido, dá como resultado el perfil de intensidades en el reactor (σ_{λ}), el valor de la velocidad de reacción media ($\bar{\Omega}$) y el tiempo de residencia necesario (β). Este programa elaborado en lenguaje FORTRAN IV puede localizarse en la Sección 8.1 .

4. DESCRIPCION DE LA INSTALACION

Como puede apreciarse en el diagrama de flujo de la instalación experimental (Figura 4.1), ésta resulta bastante compleja.

En esencia consta de un sistema de alimentación de los reactivos, otro para la solución filtrante, el fotorreactor anular y un sistema de recogida de muestras.

El sistema de alimentación de los reactivos consta de un tanque de almacenamiento (T_1) de una capacidad aproximada de 11 litros. Está dotado de un control de temperatura (TIC 1) que mantiene la solución a la temperatura determinada por el termómetro (TI 1). Posee/asimismo un control de nivel (LC 1) que actúa sobre la válvula de solenoide (V 1) que conecta el tanque de reserva (T 2) con el de almacenamiento (T 1). En estas condiciones si la temperatura del tanque de almacenamiento disminuye, actúa el control de temperatura (TIC 1) abriendo el circuito a una resistencia calefactora hasta lograr la temperatura deseada de trabajo. Asimismo cuando el nivel del tanque llega a un cierto límite inferior actúa el control de nivel (LC 1) abriendo la válvula de solenoide (V 1), del tipo todo o nada, fluyendo solución reactante del tanque de reserva (T 2) al tanque de almacenamiento (T 1) hasta llegar a cierto límite superior en el cual se cierra dicha válvula (V 1). Para asegurar el vaciado uniforme del tanque de reserva (T 2) este tanque es del tipo "frasco de Mariotte" con una capacidad aproximada de 11 litros.

Previamente a la bomba (P 1) se halla una válvula de tres vías (V 2) que conecta la bomba (P 1) con el tanque de almacenamiento (T 1) y con otro tanque (T 3) de capacidad aproximada de 5 litros

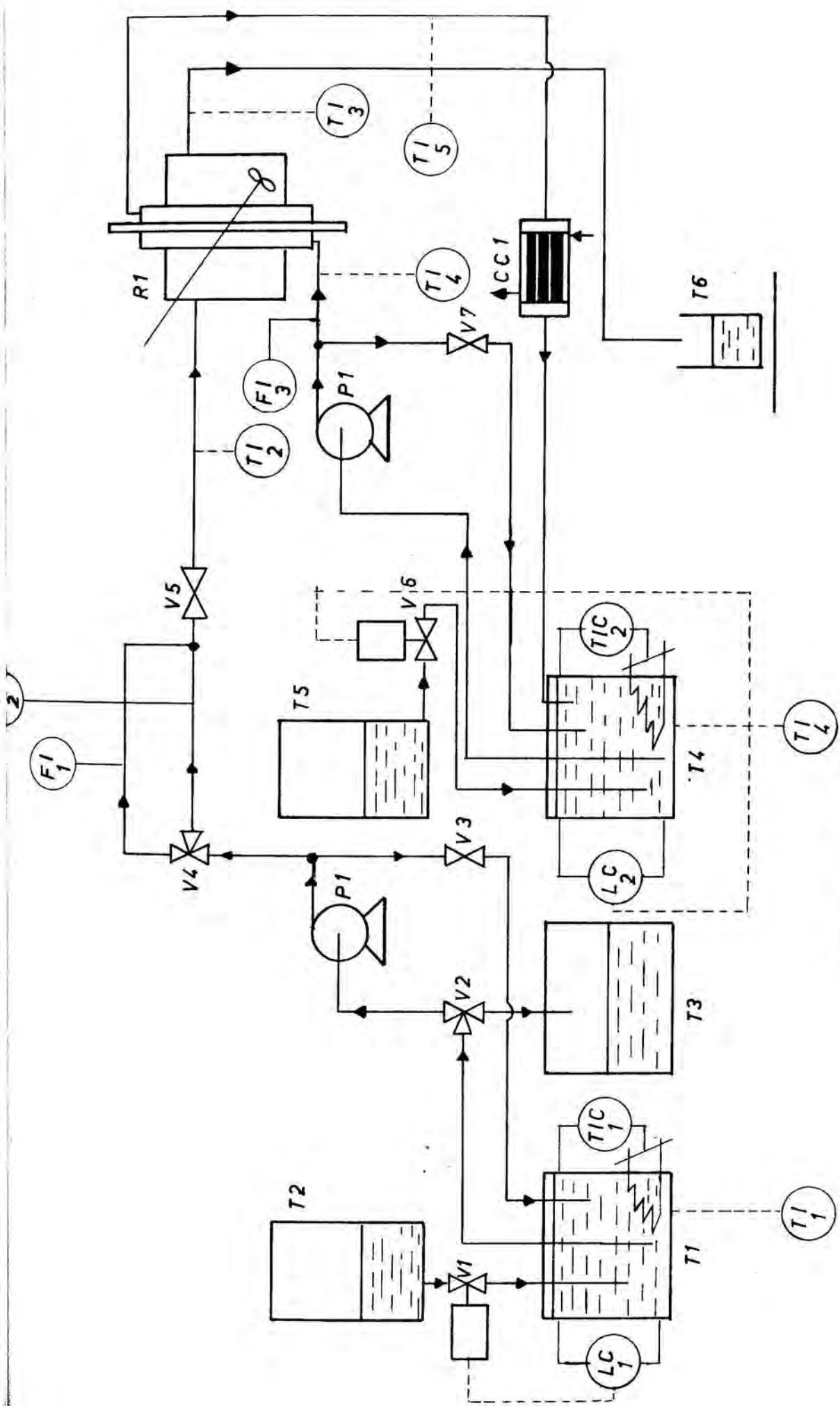


Figura 4.1

usada para vaciar la solución reactante que queda en el reactor una vez acabada la experimentación.

Para impulsar la solución reactante hacia el reactor se ha colocado un bomba peristáltica (P 1). Esta bomba es de doble efecto, impulsándose asimismo a la solución filtrante. Actúa a la mismas revoluciones para ambas soluciones, sin embargo debido a que el tubo de silicona de entrada a la bomba es de distinto diámetro, los caudales serán diferentes. Además dichos caudales se regulan por medio de las válvulas (V 3) y (V 7) para la solución reactante y para la solución filtrante respectivamente.

Para la medida de caudal de solución reactante se usan los rotámetros (FI 1) y (FI 2) que varían de 0,6 a 6 litros/hora y de 2 a 25 litros/hora respectivamente. Mediante la válvula de tres vías (V 4) se dirigirá la solución reactante a uno de los dos rotámetros (FI 1) ó (FI 2).

Previo a la entrada al reactor existe la válvula (V 5) usada para la regulación del caudal y sobre todo para la puesta en marcha de la instalación y el vaciado del reactor como se verá en el Capítulo 5 .

A la entrada y salida del reactor se realizan medidas de temperatura, (TI 2) y (TI 3) respectivamente. Estas medidas de temperatura se efectúan mediante sondas de termistores, que envían la señal a un instrumento central donde se realiza la lectura.

A la salida del reactor en el tanque (T 6) se realiza la recogida de muestras.

El circuito de la solución filtrante es análogo al de la solución reactante. Consta de un tanque de almacenamiento (T 4) de 11 litros de capacidad, dotado de un control de temperatura (TIC 2) e indicación de la misma (TI 4) y un control de nivel (LC 2) que actúa sobre la válvula de solenoide (V 6) que abre o cierra una

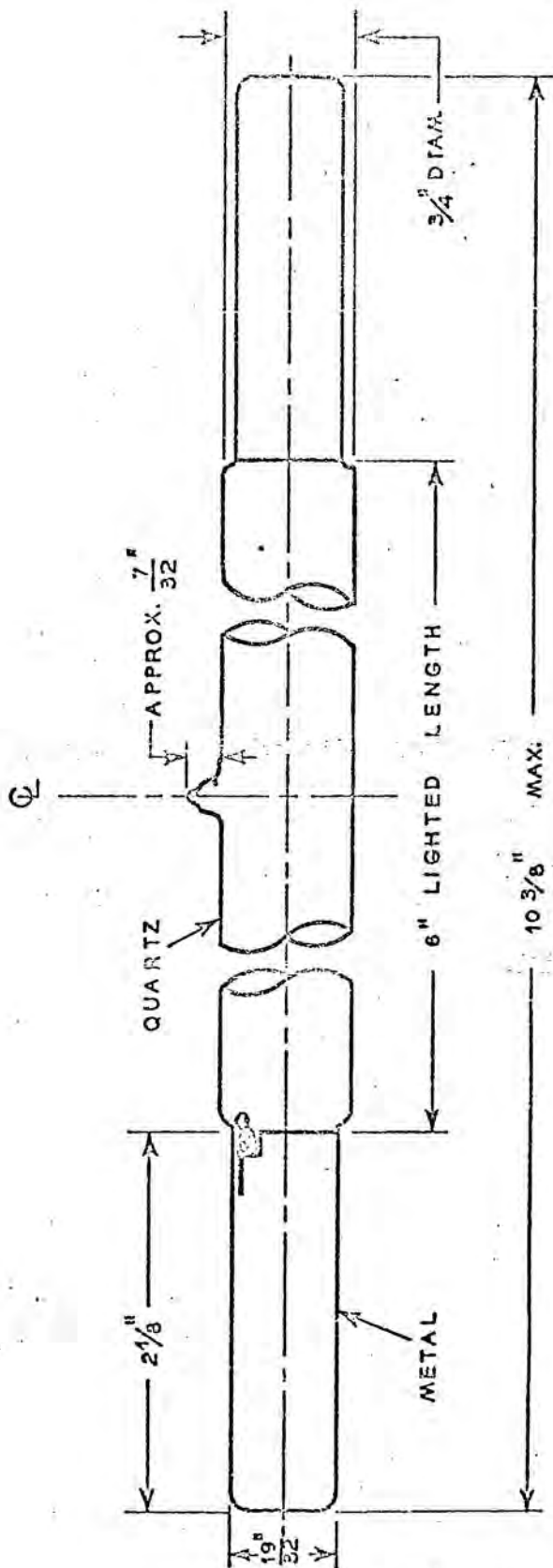
línea que conecta el tanque de almacenamiento (T 4) con el tanque de reserva (T 5) del tipo "frasco de Mariotte". El sistema actúa de manera análoga al sistema de almacenamiento de la solución reactante, con la salvedad de que el tanque de reserva (T 5) contiene agua destilada con objeto de eliminar pérdidas por evaporación en la solución filtrante. Sabido es que la absorbancia de las soluciones varía con la concentración, controlándose dicha concentración mediante este sistema.

La misma bomba (P 1) que impulsa a la solución reactante, impulsa a la solución filtrante, controlándose su caudal con la válvula (V 7). El caudal de la solución filtrante se mide mediante el rotámetro (FI 3) que varía de 10 a 100 litros/hora. Asimismo se miden las temperaturas a la entrada (TI 4) y a la salida (TI 5) de reactor mediante sondas de termistores.

El circuito vuelve al tanque de almacenamiento (T 4) pasando por el cambiador de calor (CC 1) cuyo objeto es eliminar el calor absorbido por la solución filtrante procedente de la lámpara. Se utiliza agua de la red de servicio como refrigerante.

El fotorreactor es del tipo anular continuo de mezcla perfecta con dos agitadores tal como indica la figura 2.11. En el mismo cabe distinguir tres partes: lámpara, camisa y cámara de reacción.

La lámpara productora de luz ultravioleta es una UVIARC UA-3 de la General Electric. Es una lámpara de presión media con una potencia nominal de 360 vatios detallándose sus dimensiones en la figura 4.2 correspondiente al plano original de la casa constructora. Sus características energéticas se muestran en la Tabla 4.1 donde se indica su potencia en cada intervalo de longitudes de onda en vatios y en einstein/seg. El einstein es una unidad de energía lumínica correspondiente a la energía asociada a un mol de fotones de longitud de onda λ . ($1 \text{ einstein} = 1,956 \cdot 10^9 \left(\frac{\text{vatios} \cdot \text{seg}}{\lambda (\text{Å})} \right)$)



DATE 4/14/66
SCALE FULL
DRAWN BY M. GYSIN
APPROVED BY

Figura 4 2

$\Delta\lambda$	$W_{\Delta\lambda}$ (watts)	$W_{\Delta\lambda}$ (einstein/seg)	$\frac{W_{\Delta\lambda}}{W_{tot}}$
2200	0,00	0,00	0,0000
2200-2300	0,72	1,35	0,0102
2300-2400	0,91	1,79	0,0135
2400-2500	1,51	3,09	0,0234
2500-2600	3,95	8,38	0,0632
2600-2700	2,94	6,52	0,0492
2700-2800	0,33	0,76	0,0058
2800-2900	1,84	4,38	0,0331
2900-3000	1,76	4,37	0,0329
3000-3100	3,26	8,24	0,0622
3100-3200	6,86	17,96	0,1355
3200-3300	0,32	0,87	0,0065
3300-3400	0,65	1,82	0,0137
3400-3500	0,17	0,49	0,0036
3500-3600	0,30	0,89	0,0067
3600-3700	9,74	29,75	0,2245
3700-3800	0,30	0,94	0,0071
3800-3900	0,75	2,46	0,0092
3900-4000	0,75	2,46	0,0093
4000-4100	3,50	11,84	0,0894
4100-4200	0,31	1,09	0,0041
4200-4300	0,31	1,09	0,0041
4300-4400	6,09	22,194	0,1674
4400-4500	0,82	3,360	0,0026
4500-4600	0,82	3,360	0,0026
4600-4700	0,82	3,360	0,0026
4700-4800	0,82	3,360	0,0026
4800-4900	0,82	3,360	0,0025
4900-5000	0,82	3,360	0,0025
5000-5100	0,82	3,360	0,0025
5100-5200	0,82	3,360	0,0025
5200-5300	0,82	3,360	0,0025
5300-5400	0,82	3,360	0,0025
Σ 2200-5400	47,03	132,56	1,0000
5400-7600	14,38	68,78	

Tabla 4.1

La camisa consiste en un cilindro de sección anular construido en cuarzo. El cilindro interno tiene el radio interior de 15 mm. y el exterior de 17 mm. . En el cilindro externo el radio interior es de 27,5 mm. y el exterior de 30,2 mm., correspondiendo esta última medida al radio interno de la cámara de reacción. A través de la camisa se hace circular la solución filtrante para las radiaciones luminosas. En el espacio anular que queda entre la lámpara y la camisa se hace circular aire para la refrigeración de la lámpara.

La cámara de reacción es de forma anular siendo la pared interna de la misma la exterior de la camisa y la externa un cilindro de 96,8 mm. de altura y con radios de 63,3 mm. el interno y 65,1 mm. el externo, construido en vidrio Pirex. Contiene asimismo dos agitadores para lograr la mezcla perfecta.

Debido al efecto nocivo de las radiaciones ultravioletas se halla tapado el sistema reactor-lámpara; asimismo con objeto de eliminar posibles reacciones fotoquímicas antes de la entrada al reactor o a la salida del mismo se ha usado vidrio opaco a la luz ultravioleta en las conducciones, recubriéndose los tanques de material reflectante (papel de aluminio).

La instalación dispone también de un panel eléctrico de control. La lámpara y la bomba se accionan mediante contactores y, el agitador y los controles de nivel y temperatura mediante interruptores. Está diseñado de tal manera que controla automáticamente el buen funcionamiento de la instalación. La lámpara y la bomba se hallan protegidos por relés térmicos; asimismo si por cualquier causa la bomba dejase de funcionar, automáticamente dejaría de funcionar la lámpara, ya que de no ser así al no circular solución refrigerante podría calentarse excesivamente el sistema reactor-lámpara y resultar dañado.

5. PROCEDIMIENTO

En primer lugar debe comprobarse si están llenos los tanques de almacenamiento de reactante (T 1) y el de solución filtrante (T 4). Caso de no estar llenos se cargan los tanques de reserva respectivos (T 2) y (T 5) y accionando los dispositivos de control de nivel (LC 1) y (LC 2) se rellenan los tanques de almacenamiento, procediendo a continuación al encendido del control de temperaturas (TIC 1) y (TIC 2).

Antes de conectar la bomba (P 1) debe comprobarse el estado de las válvulas. La válvula (V 2) debe dirigir el reactante hacia la bomba, la válvula (V 3) y la (V 7) correspondientes a los "by-pass" del reactante y solución filtrante deben hallarse abiertas, mientras que la válvula (V 5) previa al fotorreactor debe estar cerrada.

Una vez conectada la bomba (P 1) se selecciona el caudal de solución filtrante mediante la válvula (V 7). Como se ha mencionado en el Capítulo anterior, la bomba (P 1) actúa con las mismas revoluciones también sobre la solución reactante, pero el dispositivo de las válvulas es tal que dicha solución no llega al reactor sino que vuelve al tanque de almacenamiento (T 1) lográndose una mayor homogeneización de dicha solución.

A continuación se procede al encendido de la lámpara hasta lograr el régimen de funcionamiento estacionario de la misma (3,1 Amperios y 136 Voltios aproximadamente). Esta operación suele durar de cinco a diez minutos y una vez finalizada se conecta el aire de refrigeración de la lámpara y el agua refrigerante de la solución filtrante que fluye por el cambiador de calor (CC 1)

Con la lámpara operando en condiciones estacionarias se selecciona el caudal de solución reactante abriendo la válvula (V 5) y regulándolo mediante la válvula (V 3). Dependiente del caudal de esta solución, se dirige el flujo a uno de los dos rotámetros (FI 1) o (FI 2) mediante la válvula de tres vías (V 4). Posteriormente se conecta el agitador del reactor.

Se procede a continuación a la medición de temperaturas a la entrada y salida del reactor de la solución reactante (TI 2), (TI 3) y de la solución filtrante (TI 4), (TI 5), efectuándose varias a lo largo de la experimentación. Se miden asimismo los caudales de reactante (FI 1) o (FI 2) y de solución filtrante (FI 3) y se espera el régimen estacionario en el reactor. Debido a ser el reactor un tanque agitado éste se logra pasado aproximadamente tres veces el tiempo de residencia desde la salida de productos al tanque (T 6), sin embargo, teniendo en cuenta las líneas de entrada y salida al mismo y para una mayor seguridad de los resultados, se ha creído conveniente esperar de cinco a seis veces el tiempo de residencia, Prefijando el caudal de solución reactante y teniendo en cuenta que por sus dimensiones el volumen del reactor es aproximadamente un litro se puede programar la duración del experimento, recogiendo muestras de producto a los cinco y seis tiempos de residencia.

Acabada la experimentación se procede al paro de la instalación desconectándose en primer lugar la lámpara y el agitador, y posteriormente la bomba, así como los dispositivos de control de nivel (LC 1) y (LC 2) y de temperatura (TIC 1) y (TIC 2).

Se cierra a continuación la válvula (V 3) y se coloca la válvula (V 2) de tres vías en posición bomba (P 1)- tanque de vaciado (T 3).

Se cierran a continuación el circuito refrigerante de la solución

filtrante y el aire de refrigeración de la lámpara, procediéndose a continuación al vaciado del reactor, para lo cual se invierte el sentido de impulsión de la bomba (P 1) y se reconecta la misma, lográndose el paso de la solución del reactor (R 1) al tanque de vaciado (T 3). Finalizado el mismo, se desconecta e invierte de nuevo la bomba (P 1), se abre la válvula (V 3), se cierra la válvula (V 5) y se coloca la válvula de tres vías (V 2) en el sentido tanque de almacenamiento (T 1)-bomba (P 1).

Al finalizar la experimentación se toma una muestra de la solución reactante contenida en el tanque de alimentación. Sin embargo esta operación puede realizarse en cualquier momento de la experimentación.

Por análisis de las muestras a la entrada y salida del reactor se podrá calcular la conversión y con los datos del caudal de reactante y volumen del reactor el tiempo de residencia.

6. RESULTADOS Y DISCUSION DE LOS MISMOS

6.1 .- RESULTADOS OBTENIDOS POR ORDENADOR

Tal como se indicó en la Sección 2.3 uno de los objetivos era el estudio del modelo matemático del fotorreactor y la influencia de los diferentes parámetros del sistema. Esta "experimentación" corresponde a una simulación del fotorreactor en base a su modelo matemático.

De acuerdo con las distintas Secciones del Capítulo 3 se han confeccionado dos programas para ordenador diferentes. Uno engloba todos los modelos de radiación, el efecto de reflexión en la pared externa del fotorreactor, la posibilidad de cualquier expresión cinética y el balance de materias del mismo. El otro se refiere sólo al modelo lineal esférico considerando la refracción de los rayos ultravioleta, la posibilidad de cualquier expresión cinética y el balance de materias del fotorreactor.

En el Apéndice B se encuentran los listados correspondientes a ambos programas con datos explicativos acerca de los datos de entrada y de salida.

Se comprobará el buen funcionamiento de ambos programas comparando sus resultados con los obtenidos por otros autores. Posteriormente se estudiará la influencia de los parámetros más significativos del modelo, realizándose finalmente una optimación del fotorreactor para ciertos casos.

Por regla general se han tomado los valores de las variables adimensionales $Q = 3,333$, $m = 3,0$ y $h_0^{-1} = 2$, valores acordes con el fotorreactor usado en la parte experimental del trabajo. Asimismo se ha considerado que la longitud del reactor es igual

a la de la lámpara, es decir, se han tomado $L_a = 1$ y $D_L = 0$, la no existencia de filtros de radiación $h_i = 0$ y $n_i = 0$ para $i = 2, 3, \dots, n$ salvo en el Apartado 6.1.2 sobre el estudio de la refracción, donde se ha supuesto que $h_2 = 2$, $h_i = 0$ y $n_i = 0$ ($i = 3, 4, \dots, n$) y $n_2 = 0$

Los cálculos de los parámetros de salida β (tiempo adimensional) y OM (cinética general) se realizan suponiendo una conversión del 50% es decir $\psi = 0,5$ previo cálculo del perfil de intensidades mediante (11x21) puntos.

6.1.1 .- Comprobación de los programas por comparación con resultados obtenidos por otros autores

Para una expresión de la velocidad de reacción del tipo $\rho = -KIC^m$ la expresión del balance de materias para un fotorreactor anular continuo (3.106) tiene solución analítica para la consideración de modelo de emisión lineal radial. Para una mayor simplificación, se supondrá no existencia de filtros de radiación y orden uno respecto a la concentración.

El perfil de intensidades vendrá dado por la ecuación (3.13) en forma adimensional

$$\sigma_\lambda = \frac{\pi}{m} \frac{1}{P} \cdot \exp(-n_\lambda(P-1)) \quad (3.13)$$

la expresión cinética adimensional

$$\Omega = \frac{\rho(C, I_\lambda)}{\rho(C_0, I_{w,\lambda})} = \frac{K\sigma_\lambda(P)U_\lambda C}{K\sigma_\lambda(1)U_\lambda C_0} = (\psi/P) \cdot \exp(-n_\lambda(P-1)) \quad (6.1)$$

y considerando que la longitud de la lámpara es igual a la longitud del reactor ($L_a = 1$) la expresión del valor de la velocidad media (3.102) será:

$$\Omega = \frac{2}{h_0^{-2} - 1} \int_1^{k_0'} (\psi/P) \cdot \exp(-n_\lambda(P-1)) \cdot P \cdot dP \quad (6.2)$$

En el programa desarrollado en el presente trabajo se ha asociado el valor de esta integral a OM valor adimensional que da una idea de la cinética global.

$$OM = \int_1^{h_0^{-1}} \psi \exp(-\eta(P-1)) \cdot dP = (\psi/\eta)(1 - \exp(-(h_0^{-1}-1)\eta)) \quad (6.3)$$

el valor de β (3.106) será pues:

$$\beta = \frac{1-\psi}{2 \cdot OM} (h_0^{-2}-1) \quad (6.4)$$

Para comprobar el programa para el caso lineal radial se han escogido valores de conversión $\psi = 0,5$, absorbancia $\eta = 0,5$ y $\eta = 1,0$ para diversos valores de h_0^{-1} , apreciándose en las tablas 6.1 y 6.2 la gran concordancia de resultados. Se ha escogido h_0^{-1} debido a que este valor representa la relación del radio externo del reactor al radio interno del mismo.

Para la comprobación del modelo lineal esférico se ha obtenido el perfil de intensidades para absorción nula en la cámara de reacción $\eta = 0,0$. Dicho perfil mostrado en la figura 6.1 coincide con los resultados teóricos de autores que han usado este modelo para este caso (Cassano (62),(63), Jacob y Dranoff (59),(60), y Akehata y Shirai (55)). Asimismo se ha creído conveniente representar los resultados experimentales con el reactor lleno de aire o agua realizados por Jacob y Dranoff (59),(60) en la zona central del reactor ($T=0,5$) correspondiente a la máxima intensidad, en la zona inferior del mismo ($T=0,0$) correspondiente al valor mínimo de la intensidad y en una zona intermedia ($T=0,25$) para valores de la coordenada radial P de 1, 1,4, 1,7 y 2,0.

En el Apartado 2.1.4 y en la Sección 2.3 se mencionó un modelo de radiación cilíndrico esférico extenso (C.E.E.) elaborado por Cassano (62),(63), en el cual no consideraba absorción en la cámara de reacción. Por tanto se ha calculado el perfil de intensidades para el modelo cilíndrico esférico extenso, considerando absorbancia nula ($\eta=0,0$) dando unos resultados coincidentes (Figura

h_0^{-1}	Valores según ecuaciones (6.3) y (6.4)		Valores según el pro- grama desarrollado en el presente trabajo	
	OM	β	OM	β
1,4	0,181269	1,323997	0,181270	1,323995
1,6	0,259182	1,504735	0,259182	1,504735
1,8	0,329680	1,698617	0,329680	1,698615
2,0	0,393469	1,906121	0,393469	1,906123

$\rho = -KIC$ $\psi = 0,5$ $\eta = 0,5$

Tabla 6.1

h_0^{-1}	Valores según ecuaciones (6.3) y (6.4)		Valores según el pro- grama desarrollado en el presente trabajo	
	OM	β	OM	β
1,4	0,164840	1,455957	0,164840	1,455957
1,6	0,225594	1,728768	0,225595	1,728765
1,8	0,275336	2,033882	0,275336	2,033879
2,0	0,316060	2,372965	0,316060	2,372967

$\rho = -KIC$ $\psi = 0,5$ $\eta = 1,0$

Tabla 6.2

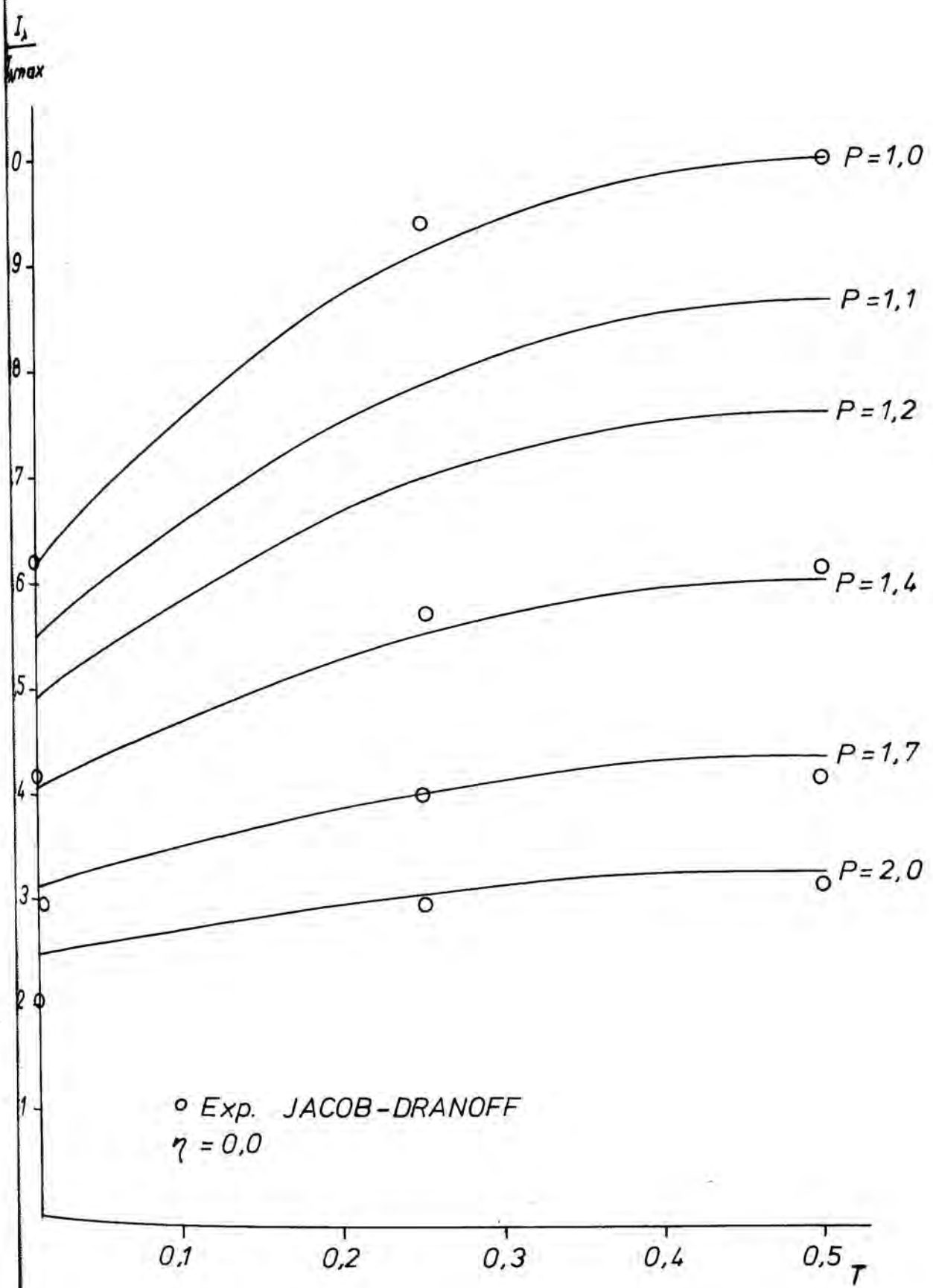


Figura 6.1

ra 6.2). Para este mismo caso resulta una gran coincidencia entre los resultados predichos por el modelo lineal esférico (L.E.) y el cilíndrico esférico extenso (C.E.E.). Pudiéndose comprobar esta coincidencia en las tablas 6.3 y 6.4 que representan el perfil de intensidades para cada modelo, a la zona central del reactor ($T = 0,5$) donde el perfil es máximo y el zona final del reactor ($T = 0,0$) donde el perfil es mínimo. La coincidencia se debe al hecho de que al ser la absorbancia nula, la atenuación de los rayos será independiente del camino.

6.1.2 .- Influencia del efecto de la refracción

Para estudiar el efecto de la refracción de los rayos ultravioleta en el cálculo del fotorreactor se desarrolló un programa de acuerdo con las bases matemáticas descritas en la Sección 3.2 . El listado de este programa puede consultarse en el Apéndice 8.2 .

Para averiguar el buen funcionamiento del programa se supuso un índice de refracción unidad ($n = 1$) y una atenuación adimensional ($\eta = 0,25$) , calculándose el valor del perfil de intensidades a diferentes puntos (P, T) del fotorreactor. Por otro lado se tomó el programa general que no consideraba el efecto de la refracción y se pasó asimismo con el mismo valor adimensional de la atenuación ($\eta = 0,25$) . Los valores que resultaron coincidentes con los anteriores se hallan representados en la figura 6.3 .

El efecto de la refracción puede considerarse despreciable para soluciones acuosas de índice $n \approx 1,33$. Así en las tablas 6.5, 6.6 y 6.7 se comparan los perfiles de radiación en diferentes puntos del reactor, en la zona baja del mismo ($T=0,0$) (Tabla 6.5), en la zona media ($T=0,5$) (Tabla 6.6) y en una zona intermedia a ambas ($T=0,25$) (Tabla 6.7).

De acuerdo con la teoría desarrollada en la Sección 3.2, el valor numérico de la intensidad es mayor si se considera refracción

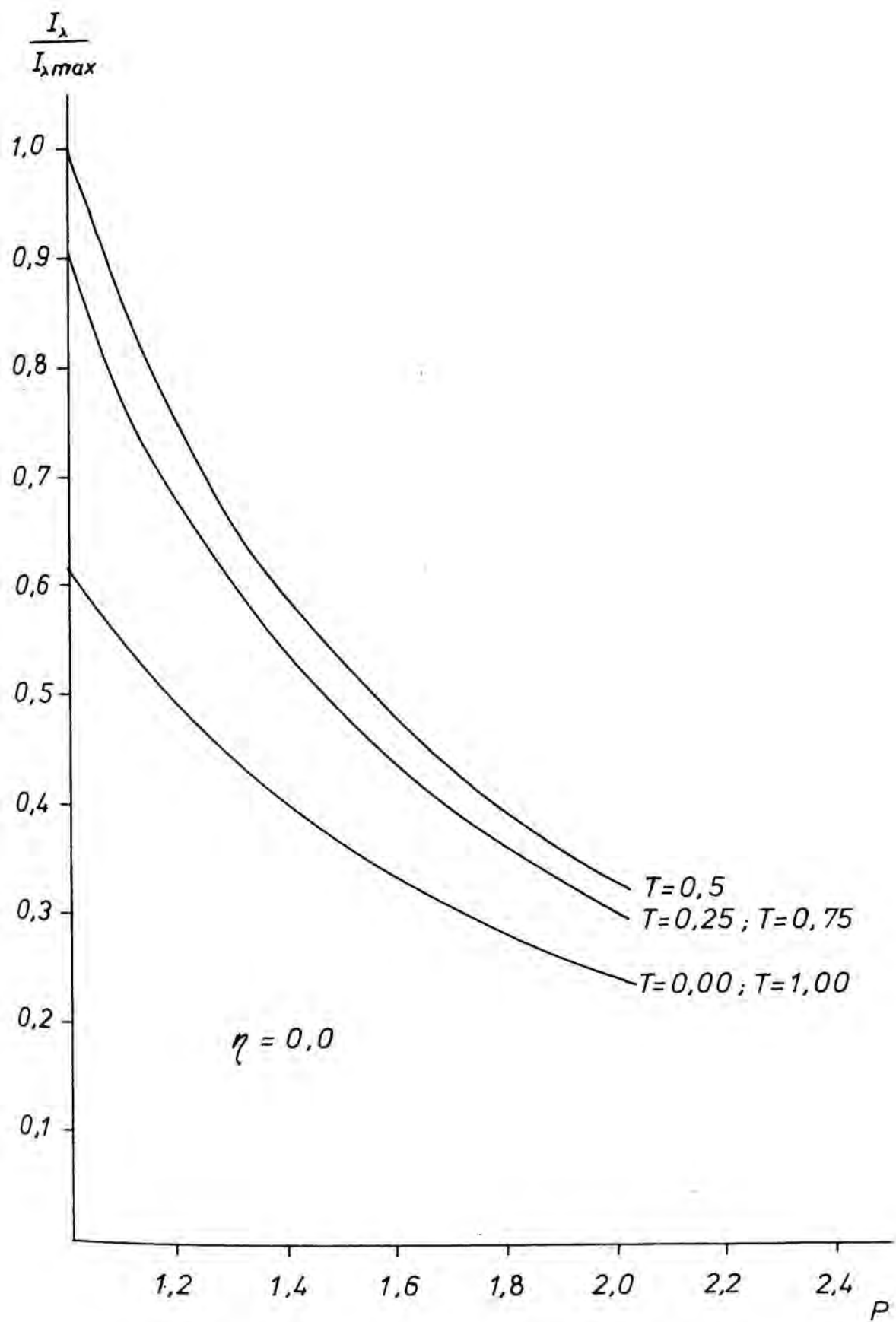


Figura 6.2

	Perfil de intensidades según el modelo L.E.	Perfil de intensidades según el modelo C.E.E.
	$\frac{\sigma_{\lambda}(P,T)}{\sigma_{\lambda}(1;0,5)} = \frac{I_{\lambda}(r,z)}{I_{\lambda}(\max)} = \sigma_{\lambda}''(P,T)$	
P	$\sigma_{\lambda}(1;0,5)$	$I_{\lambda}(\max)$
1,0	0,6207	0,6144
1,2	0,4954	0,4895
1,4	0,4066	0,4013
1,6	0,3407	0,3359
1,8	0,2899	0,2858
2,0	0,2474	0,2463
$\eta = 0,0$	$T = 0,0$	

Tabla 6.3

	Perfil de intensidades según el modelo L.E.	Perfil de intensidades según el modelo C.E.E.
P	$\sigma_{\lambda}''(P,T)$	$\sigma_{\lambda}''(P,T)$
1,0	1,0000	1,0000
1,2	0,7657	0,7603
1,4	0,6046	0,5985
1,6	0,4888	0,4830
1,8	0,4027	0,3976
2,0	0,3371	0,3326
$\eta = 0,0$	$T = 0,5$	

Tabla 6.4

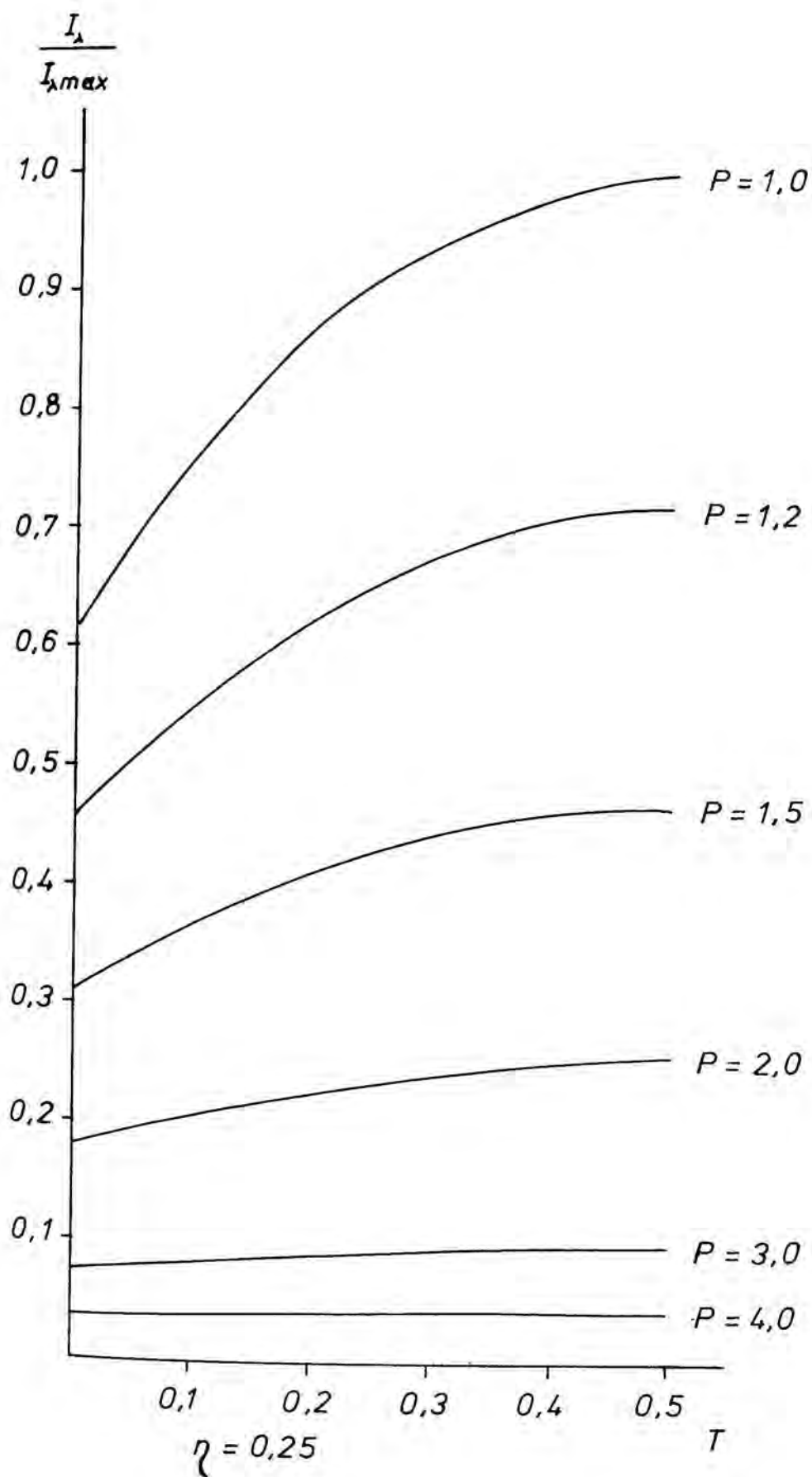


Figura 6.3

Perfil de intensidades según el modelo L.E. considerando refracción		Perfil de intensidades según el modelo L.E. sin considerar refracción	
P	$\sigma_{\lambda}''(P,T)$	P	$\sigma_{\lambda}''(P,T)$
1,0	0,6169	1,0	0,6169
1,2	0,4640	1,2	0,4589
1,4	0,3589	1,4	0,3530
1,8	0,2279	1,8	0,2237
2,2	0,1531	2,2	0,1505
3,0	0,0770	3,0	0,0763

$\eta = 0,25$ $n = 1,333$ $h_2^{-1} = 0,5$ $T = 0,0$

Tabla 6.5

Perfil de intensidades según el modelo L.E. considerando refracción		Perfil de intensidades según el modelo L.E. sin considerar refracción	
P	$\sigma_{\lambda}''(P,T)$	P	$\sigma_{\lambda}''(P,T)$
1,0	1,0000	1,0	1,0000
1,2	0,7212	1,2	0,7188
1,4	0,5385	1,4	0,5389
1,8	0,3225	1,8	0,3209
2,2	0,2063	2,2	0,2058
3,0	0,0967	3,0	0,0967

$\eta = 0,25$ $n = 1,333$ $h_2^{-1} = 0,5$ $T = 0,5$

Tabla 6.6

Perfil de intensidades según el modelo L.E. considerando refracción		Perfil de intensidades según el modelo L.E. sin considerar refracción	
P	$\sigma_{\lambda}''(P,T)$		$\sigma_{\lambda}''(P,T)$
1,0	0,9096		0,9096
1,2	0,6574		0,6541
1,4	0,4920		0,4885
1,8	0,2962		0,2945
2,2	0,1916		0,1905
3,0	0,0912		0,0911
$\eta = 0,25$	$n = 1,333$	$h_2^{-1} = 0,5$	$T = 0,25$

Tabla 6.7

Valores calculados considerando refracción (programa Sección 8.2)			Valores calculados sin considerar refracción (programa Sección 8.1)	
h_0^{-1}	OM	β	OM	β
2,0	0,2402	3,1219	0,2394	3,1329
2,6	0,3821	3,7688	0,3807	3,7822
3,0	0,4734	4,2247	0,4720	4,2375
3,4	0,5616	4,7008	0,5574	4,7362
4,2	0,7282	5,7131	0,7239	5,7465
5,0	0,8813	6,8083	0,8797	6,8201
$\eta = 0,25$	$n = 1,333$	$h_2^{-1} = 0,5$	$\rho = -KI^{1/2}C^2$	

Tabla 6.8

debido a que es menor el camino óptico recorrido por los rayos. Examinando dichas tablas, la no consideración de la refracción da lugar a errores menores del 1% en los casos mas extremos como son la zona baja del reactor ($T = 0$) y coordenadas radiales cerca de la pared del reactor ($P = 1,2$). Para puntos alejados del reactor $P > 3$ los valores ya son coincidentes. Para atenuaciones (η) muy bajas podría esperarse una mayor diferencia, pero en la práctica no se suele trabajar a bajas atenuaciones. Debido a que en la parte experimental de este trabajo se han usado soluciones acuosas sólo se ha considerado el caso de índice de refracción $n = 1,33$ (agua); para sustancias de índice de refracción mayor que este podría esperarse una diferencia de valores más marcada.

Para este caso de soluciones acuosas ($n \approx 1,333$) y con una atenuación adimensional bastante baja ($\eta = 0,25$) para acentuar el efecto de la refracción, se han calculado asimismo los parámetros correspondientes a la cinética general (OM) y tiempo de residencia (θ) a diferentes valores del radio externo del fotorreactor (h_0^{-1}) para una conversión del 50% ($\psi = 0,5$) suponiendo una expresión cinética del tipo $\rho = -KI^{1/2}C^2$. Estos resultados se hallan en la tabla 6.8 y en la figura 6.4, en las cuales se puede observar el débil efecto de la refracción para estos casos.

6.1.3 .- Influencia del efecto de la reflexión

Previo al estudio de la influencia de la reflexión se comprobó el programa desarrollado de acuerdo con la Sección 3.3 suponiendo que el rendimiento reflectante α sea nulo, lo cual equivale a su no consideración.

Para el estudio del efecto de la reflexión se ha tomado como base un reactor de análogas características al usado en la parte experimental de este trabajo, suponiéndolo cerrado ópticamente, lo que equivale a considerar un rendimiento reflexivo de $\alpha = 1,0$ con

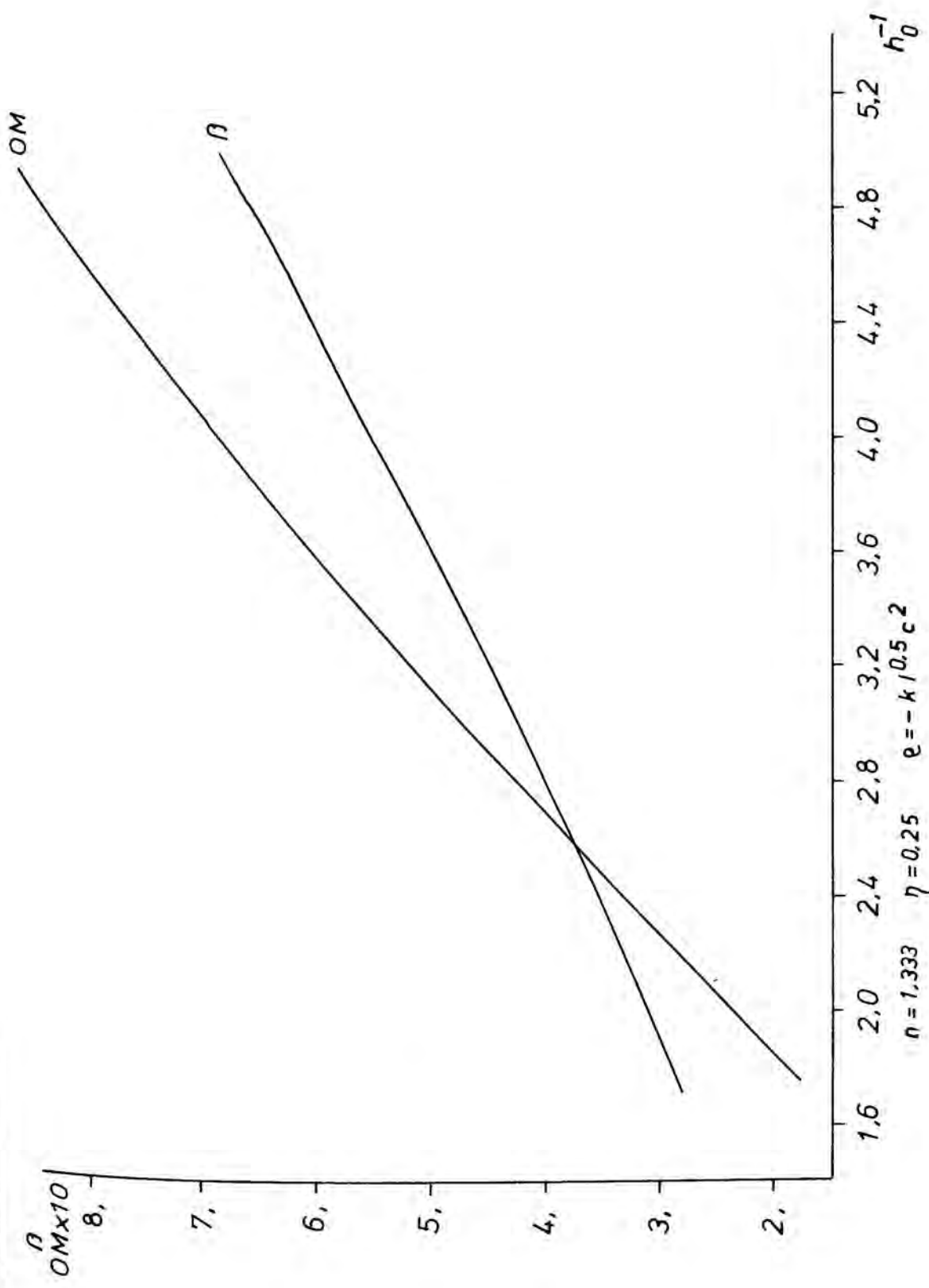


Figura 6.4

emisión difusa ($\bar{\theta} = \pi/2$); se han comparado los resultados obtenidos con el mismo fotorreactor no cerrado ópticamente ($\alpha = 0,0$), eligiéndose un valor adimensional de la atenuación de $\eta = 1,0$.

En la tabla 6.9 se hallan representados los valores de los perfiles de radiación para los modelos lineal radial (L.R.), cilíndrico radial no extenso (C.R.N.E.) y cilíndrico radial extenso (C.R.E.). En estos modelos en los que la intensidad sólo es función de la coordenada radial P puede apreciarse un aumento del perfil de intensidades al cerrar ópticamente el reactor ($\alpha = 1,0$), aumento mas apreciable a medida que el punto se aleja del centro del fotorreactor. Puede apreciarse asimismo que los tres modelos de radiación dan lugar a un perfil de intensidades bastante análogo para los dos casos ($\alpha = 0,0$ y $\alpha = 1,0$)

La discrepancia de valores entre cerrar ópticamente el reactor ($\alpha = 1,0$) o no hacerlo ($\alpha = 0,0$), influye menos en los modelos de emisión esférica. Así en la tabla 6.10 se halla representado el perfil de radiación para el modelo lineal esférico (L.E.), en la tabla 6.11 para el cilíndrico esférico no extenso (C.E.N.E.) y en la tabla 6.12 para el cilíndrico esférico extenso (C.E.E.). Aunque el perfil de radiación resulta análogo en ambos casos y tomando como base el modelo C.E.E., el modelo L.E. tiende a sobrevalorar el perfil de radiación y el modelo C.E.N.E. a desvalorarlo.

Puede comprobarse asimismo que el efecto de la reflexión es mas fuerte en la zona central del reactor ($T = 0,5$) que en los extremos del mismo.

A medida que disminuye la absorbancia en el reactor el efecto de la reflexión tenderá a ser mayor. Comparando las tablas 6.10 y 6.13 correspondientes al modelo L.E. para valores de atenuación adimensional de $\eta = 1,0$ y $\eta = 0,25$ respectivamente se aprecia mayor

Perfil de intensidades

Modelo L.R.

P	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	1,2707	1,0000
1,2	0,9124	0,6823
1,4	0,6878	0,4788
1,6	0,5436	0,3430
1,8	0,4507	0,2496
2,0	0,3928	0,1839

Modelo C.R.N.E.

P	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	1,1058	1,0000
1,2	0,7753	0,6727
1,4	0,5746	0,4679
1,6	0,4573	0,3332
1,8	0,3952	0,2414
2,0	0,3890	0,1773

Modelo C.R.E.

P	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	1,1078	1,0000
1,2	0,7821	0,6776
1,4	0,5821	0,4734
1,6	0,4646	0,3381
1,8	0,4022	0,2456
2,0	0,3972	0,1807

$$n = 1,0 \quad \bar{\theta} = \pi/2 \quad h_0^{-1} = 2,0$$

Tabla 6.5

Perfil de intensidades

P	T = 0,0 (fondo del reactor)	
	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	0,6608	0,6169
1,2	0,4147	0,3721
1,4	0,2814	0,2370
1,6	0,2083	0,1567
1,8	0,1702	0,1063
2,0	0,1620	0,0737

P	T = 0,25	
	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	0,9706	0,9096
1,2	0,6039	0,5448
1,4	0,4043	0,3429
1,6	0,2950	0,2235
1,8	0,2382	0,1496
2,0	0,2246	0,1022

P	T = 0,50	
	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	1,0674	1,0000
1,2	0,6668	0,6014
1,4	0,4474	0,3794
1,6	0,3266	0,2475
1,8	0,2635	0,1656
2,0	0,2483	0,1129

Modelo L.E. $\eta = 1,0$ $\bar{\theta} = \pi/2$ $h_0^{-1} = 2,0$

Tabla 6.10

Perfil de intensidades

$T = 0,0$ (fondo del reactor)

P	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	0,6460	0,6048
1,2	0,3973	0,3573
1,4	0,2667	0,2252
1,6	0,1962	0,1479
1,8	0,1597	0,0999
2,0	0,1517	0,0690

$T = 0,25$

P	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	0,9663	0,9089
1,2	0,5867	0,5301
1,4	0,3876	0,3296
1,6	0,2805	0,2130
1,8	0,2253	0,1417
2,0	0,2119	0,0964

$T = 0,50$

P	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	1,0634	1,0000
1,2	0,6476	0,5859
1,4	0,4287	0,3646
1,6	0,3105	0,2355
1,8	0,2494	0,1569
2,0	0,2344	0,1066

Modelo C.E.N.E.

$\eta = 1,0$

$\bar{\theta} = \pi/2$

$h_0^{-1} = 2,0$

Tabla 6.11

Perfil de intensidades

T = 0,0 (fondo del reactor)

P	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	0,6536	0,6111
1,2	0,4061	0,3648
1,4	0,2741	0,2312
1,6	0,2022	0,1523
1,8	0,1650	0,1031
2,0	0,1569	0,0713

T = 0,25

P	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	0,9686	0,9094
1,2	0,5955	0,5360
1,4	0,3961	0,3364
1,6	0,2879	0,2210
1,8	0,2318	0,1457
2,0	0,2183	0,0993

T = 0,50

P	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	1,0655	1,0000
1,2	0,6574	0,5939
1,4	0,4382	0,3722
1,6	0,3187	0,2418
1,8	0,2565	0,1613
2,0	0,2414	0,1098

Modelo C.E.E. $n = 1,0$ $\bar{\theta} = \pi/2$ $h_0^{-1} = 2,0$

Tabla 6.12

Perfil de intensidades

P	T = 0,0 (fondo del reactor)	
	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	0,8854	0,6169
1,2	0,7235	0,4588
1,4	0,6139	0,3530
1,6	0,5441	0,2784
1,8	0,5002	0,2237
2,0	0,4775	0,1824

P	T = 0,25	
	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	1,2558	0,9096
1,2	0,9953	0,6541
1,4	0,8249	0,4886
1,6	0,7179	0,3752
1,8	0,6511	0,2945
2,0	0,6157	0,2352

P	T = 0,50	
	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 0,0$
1,0	1,3757	1,0000
1,2	1,0891	0,7188
1,4	0,9010	0,5359
1,6	0,7823	0,4105
1,8	0,7079	0,3209
2,0	0,6681	0,2552

Modelo L.E. $\eta = 0,25$ $\bar{\theta} = \pi/2$ $h_0^{-1} = 2,0$

Tabla 6.13

discrepancia de valores.

En la Tabla 6.14 se hallan los valores del tiempo de residencia adimensional β y el término de velocidad de reacción QM para los diversos modelos de radiación usando una expresión cinética tipo $\rho = -KIC$ con absorbancia adimensional de $\eta = 1,0$ para los casos de reflexión total ($\alpha = 1,0$) y no reflexión ($\alpha = 0,0$). Puede apreciarse que las discrepancias son del orden del 50% siendo más apreciables en los modelos radiales que sobrevaloran la velocidad de reacción, disminuyendo por tanto el tiempo de residencia necesario β para una conversión dada. En lo que respecta a los modelos esféricos, tomando como base el modelo cilíndrico esférico extenso (C.E.E.) el modelo lineal esférico (L.E.) sobrevalora la velocidad de reacción y el modelo cilíndrico esférico no extenso (C.E.N.E.) la infravalora, a pesar de lo cual dado el escaso error cometido para la geometría reactor-lámpara considerada, los tres modelos esféricos son aceptables con la ventaja de poseer el modelo lineal esférico (L.E.) y el cilíndrico esférico no extenso (C.E.N.E.) menos tiempo de cálculo que el modelo cilíndrico esférico extenso (C.E.E.).

Hasta ahora se ha considerado un fotorreactor análogo al del presente trabajo en el cual la relación de radios del mismo h_0^{-1} es aproximadamente 2. En el Apartado 6.1.5 se estudiará la influencia de la variación del radio externo del fotorreactor comprobándose que el efecto de la reflexión en la pared puede considerarse como un efecto aditivo independiente del radio externo del fotorreactor.

6.1.4 .- Influencia de la variación de la absorbancia

Se puede considerar la absorbancia como el parámetro de mayor influencia sobre el perfil de intensidades. Su variación da lugar a grandes cambios de este perfil como puede comprobarse en las

Modelo	Valores calculados considerando reflexión		Valores calculados sin considerar reflexión	
	OM	β	OM	β
L.R.	0,4751	1,5786	0,3161	2,3730
C.R.N.E.	0,4090	1,8336	0,3095	2,4231
C.R.E.	0,4142	1,8107	0,3128	2,3975
L.E.	0,2771	2,7064	0,2215	3,3862
C.E.N.E.	0,2662	2,8179	0,2137	3,5093
C.E.E.	0,2717	2,7601	0,2177	3,4453
$p = -KIC$	$h_0^{-1} = 2,0$	$\psi = 0,5$	$Q = 3,333$	
$m = 3,0$	$\bar{\theta} = \pi/2$	$n = 1,0$		

Tabla 6.14

figuras 6.5, 6.6 y 6.7 . Estas figuras representan el perfil de intensidades para diversos valores de atenuación adimensional η desde 0,0 hasta 6,0 en la zona media del reactor (Figura 6.5), en los extremos del mismo (Figura 6.6) y en una zona intermedia (Figura 6.7) suponiendo el modelo de emisión cilíndrico esférico extenso (C.E.E.). Puede apreciarse que para atenuaciones del orden de 6,0 no llega prácticamente radiación a distancias superiores a $P > 1,6$ lo que da lugar a no existencia de reacción a partir de dicha distancia. Este último dato es interesante de cara al diseño de fotorreactores especialmente en la elección de la relación de diámetros del fotorreactor como se verá en el siguiente Apartado.

Se han calculado los valores de la velocidad de reacción adimensional OM y el tiempo de residencia β para todos los modelos desarrollados en el presente trabajo considerando una atenuación adimensional η de 0,5 y de 1,0 y expresión cinética $\rho = -KIC$. (Tabla 6.15). A primera vista se observa que a mayor atenuación el tiempo de residencia necesario para una conversión dada aumenta; esto es lógico ya que el perfil de radiación disminuye considerablemente al aumentar la atenuación. Lo ideal sería, por tanto, trabajar a gran dilución con lo cual la atenuación tendería a cero. No obstante suponiendo que la absorbancia de las soluciones cumplan la ley de Lambert (la atenuación es proporcional a la concentración), el valor de η/β será una medida de la producción y este valor está favorecido cuando el valor de η aumenta. Por lo tanto interesará trabajar a altas concentraciones con lo que la absorbancia en la cámara de reacción aumentará. A pesar de que la cinética sea de primer orden respecto a la intensidad con lo que el perfil descenderá notablemente (Véase figuras 6.5, 6.6 y 6.7) hay que tener en cuenta que un aumento de absorbancia implica

Modelo	Valores calculados para $\bar{\eta} = 0,5$		Valores calculados para $\eta = 1,0$	
	OM	β	OM	β
L.R.	0,3935	1,9061	0,3161	2,3730
C.R.N.E.	0,3864	1,9411	0,3095	2,4231
C.R.E.	0,3900	1,9232	0,3128	2,3975
L.E.	0,2800	2,6790	0,2215	3,3862
C.E.N.E.	0,2711	2,7660	0,2137	3,5093
C.E.E.	0,2757	2,7208	0,2177	3,4453
$\rho = -KIC$	$h_0^{-1} = 2,0$	$\psi = 0,5$	$Q = 3,333$	
$m = 3,0$				

Tabla 6.15

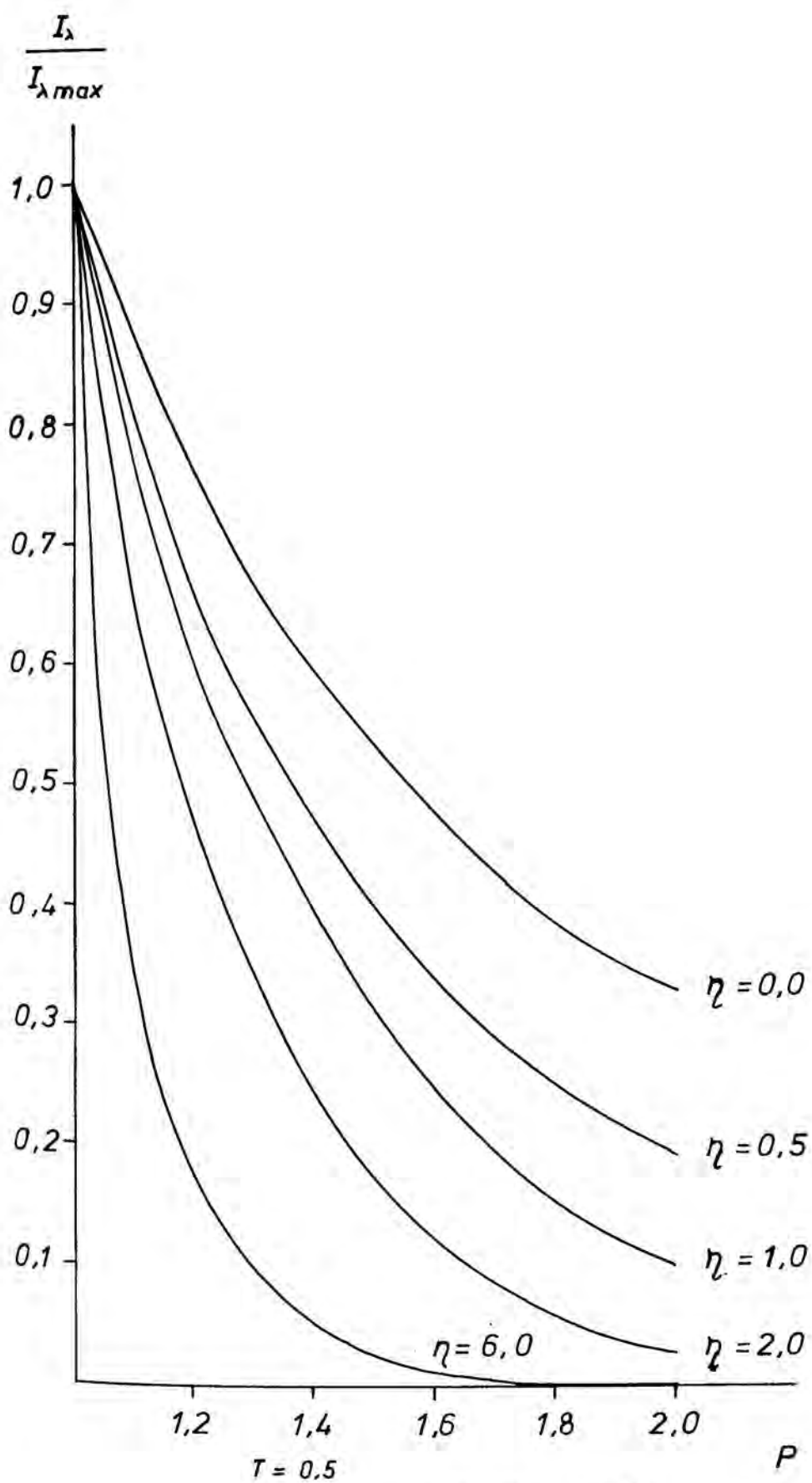


Figura 6.5

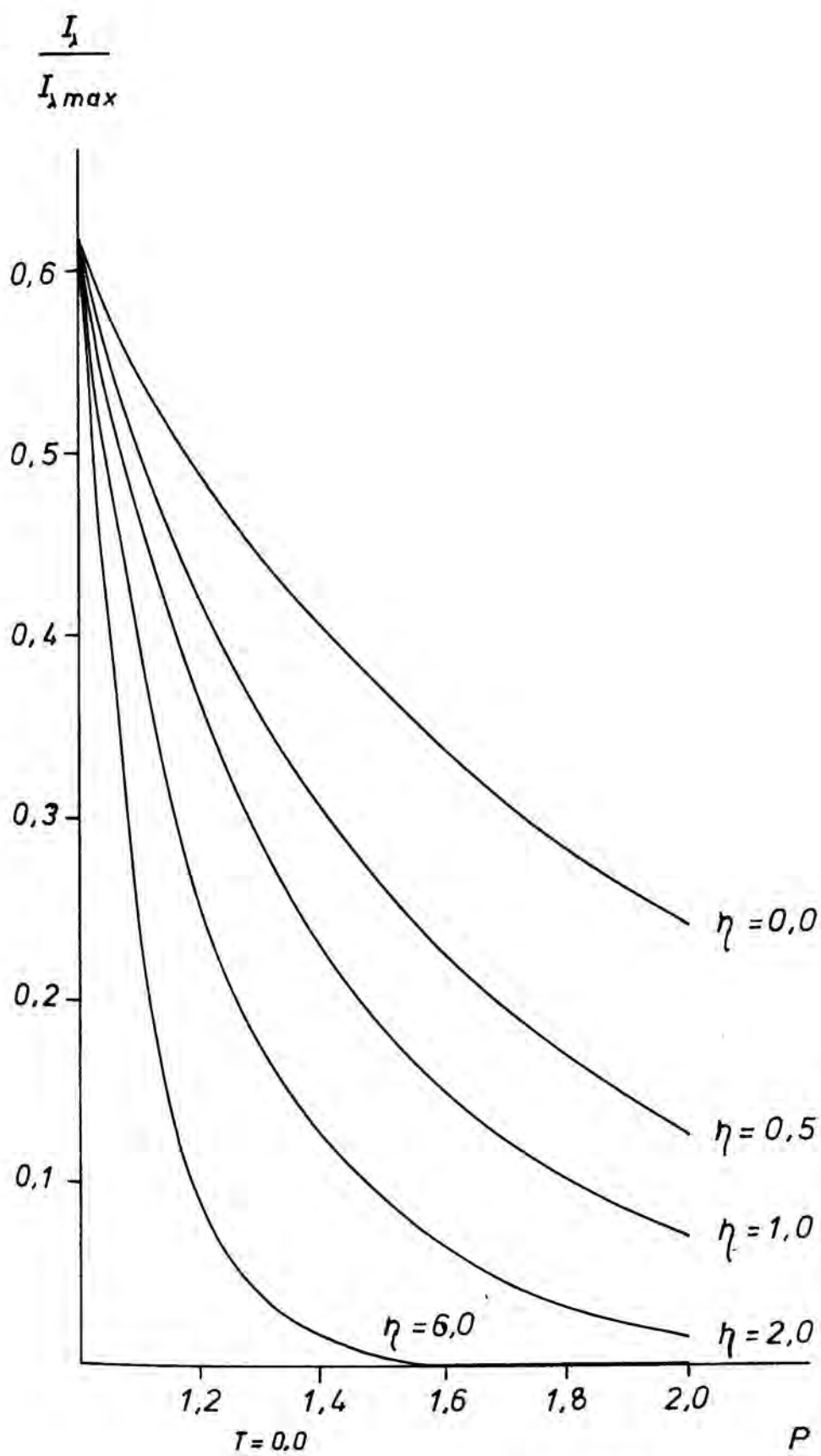


Figura 6.6

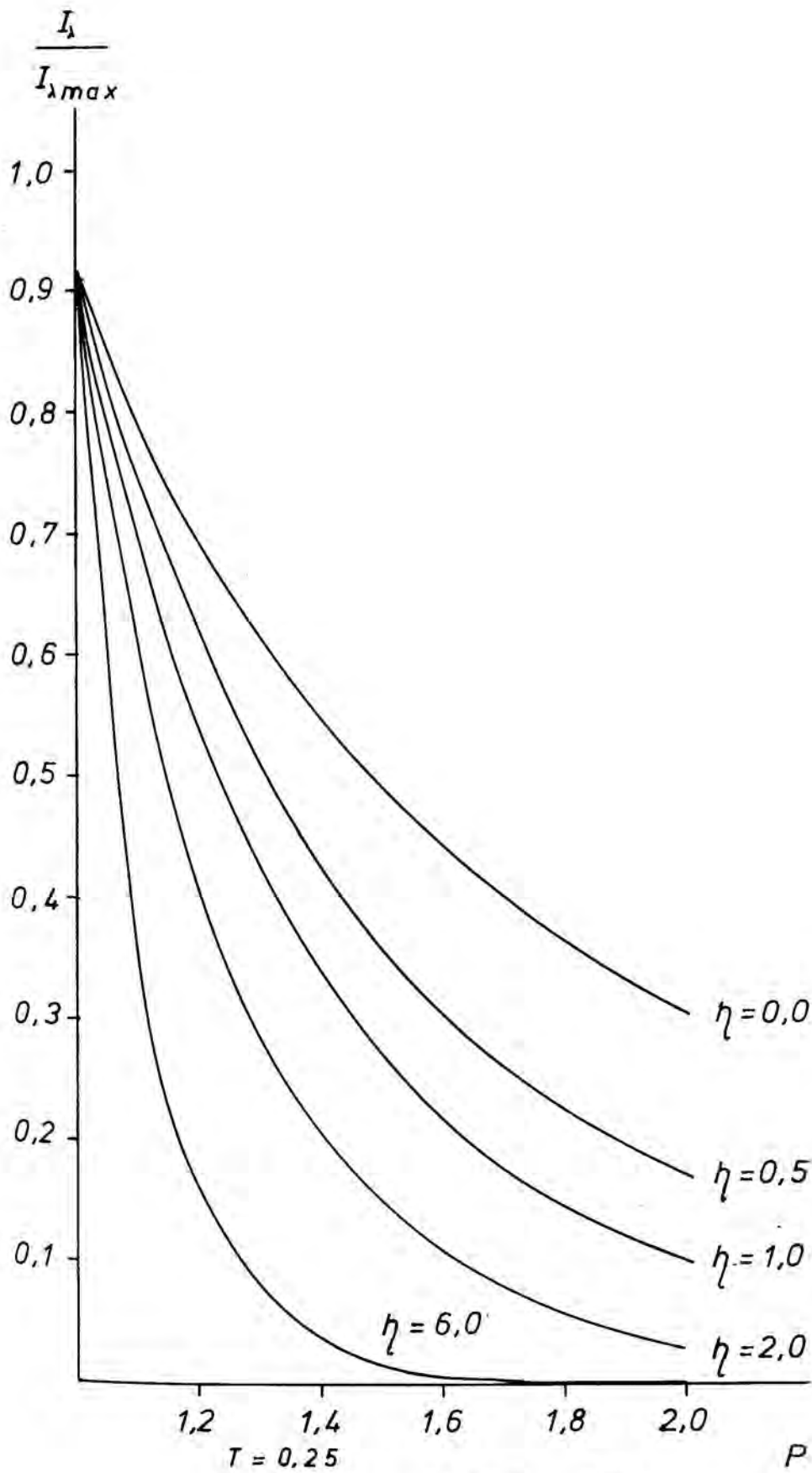


Figura 6.7

también una mayor absorción de la radiación ultravioleta por parte del medio reaccionante, con lo cual desde el punto de vista químico-físico se explica esta mayor producción.

Esta regla puede extenderse a la mayoría de las reacciones fotoquímicas en fase líquida ya que por lo general el orden de reacción respecto a la intensidad en la expresión cinética suele variar entre 0,5 y 2.

6.1.5 .- Influencia de la variación del radio externo del fotorreactor

Para apreciar mejor la influencia de la variación del radio externo del fotorreactor se ha elegido un valor de la atenuación de $\eta = 0,25$ pues para éste valor se potencia más el perfil de intensidades pudiéndose considerar como nulo el valor de la intensidad a distancias $P > 6,5$. Se ha escogido asimismo una ecuación de velocidad del tipo $\rho = -KI^{1/2}C^2$ y se ha estudiado la variación de la velocidad de generación adimensional OM y el tiempo de residencia adimensional β en función de la relación de radios del reactor h_0^{-1} para una conversión del 50% ($\psi = 0,5$), considerando reflexión ($\alpha = 1,0$) o no reflexión ($\alpha = 0,0$) en la pared externa del fotorreactor. Los resultados obtenidos se hallan representados en las figuras 6.8 y 6.9, pudiéndose apreciar una mayor eficacia cuando existe reflexión en la pared; asimismo se comprueba que una duplicación del volumen del reactor (por ejemplo h_0^{-1} de 2 a 2,65) no supone una duplicación de la producción sino un valor inferior al doble que se hace menos favorable a medida que aumenta el volumen. Esta discrepancia se acentúa aún más cuando el fotorreactor abarca zonas de intensidad nulas, es decir valores de $h_0^{-1} > 6,5$; para este caso ($\eta = 0,25$) una duplicación del volumen (h_0^{-1} de 6,5 a 9) supone un aumento de la producción de sólo un 35%.

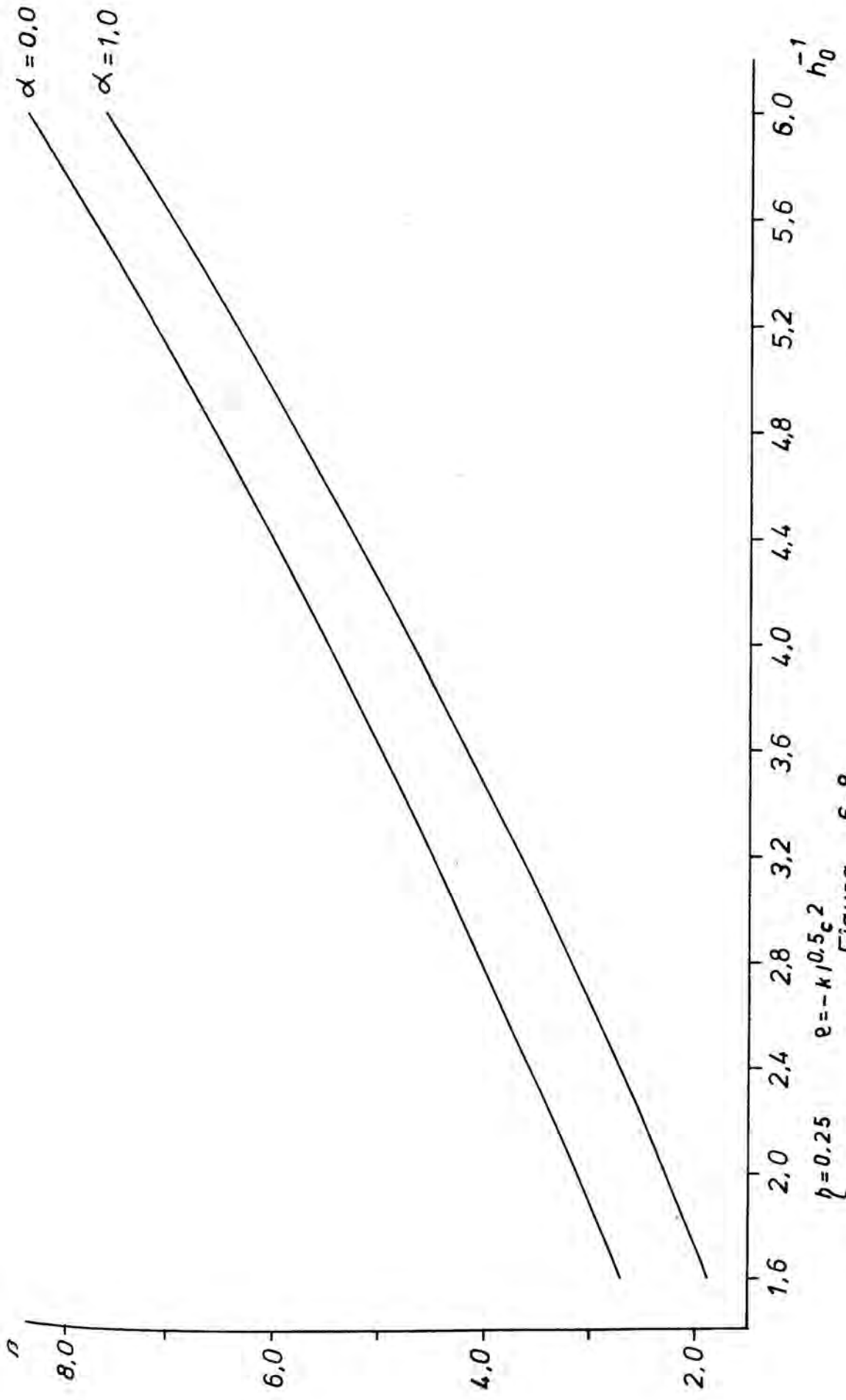


Figura 6.8

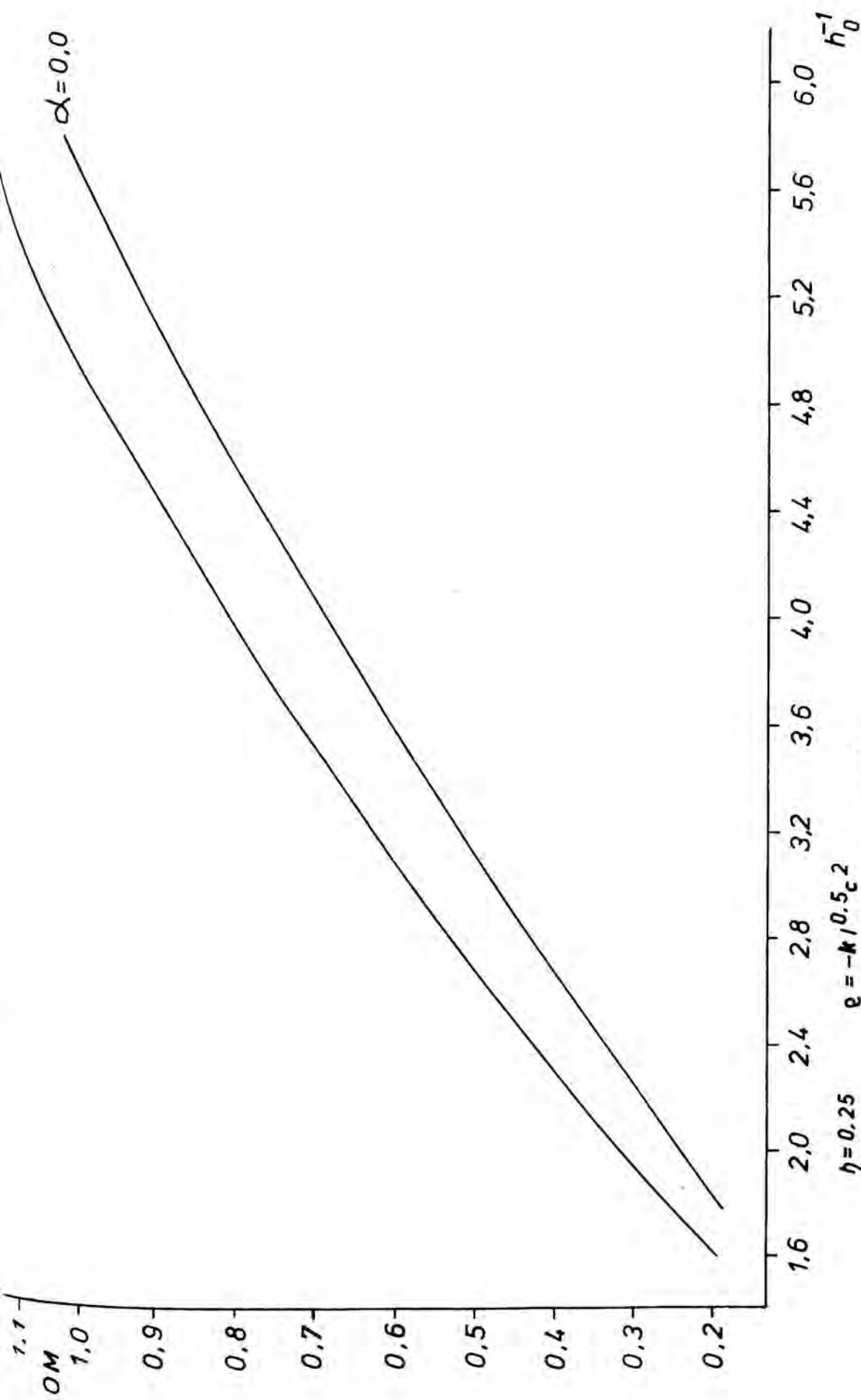


Figura 6.9

Para el diseño de un fotorreactor anular se conocen por lo general los datos del caudal q y las concentraciones en la entrada y salida del mismo (C_0 y C respectivamente) y la expresión cinética $\rho(C, I_\lambda)$. Mediante un espectro se puede calcular los valores de μ_λ que son los determinantes en la elección de una lámpara cuya emisión U_λ esté favorecida en las zonas de máxima absorción y reacción química. Las dimensiones de esta lámpara limitarán la altura del fotorreactor (L) y el radio interior del mismo (R_1) que deberá ser lo más pequeño posible teniendo en cuenta si son necesarias soluciones filtrantes para eliminar longitudes de onda nocivas. Con estos datos se pueden evaluar los valores de los parámetros Q, m, h_i, n_i, ψ , y $\rho(C_0, I_{w,\lambda})$ a partir de los cuales usando el programa desarrollado en la Sección 5.1 se calcula la gráfica OM y β en función de h_0^{-1} . Como OM puede calcularse pues su valor viene dado por:

$$OM = \frac{q(C_0 - C)}{2\pi R_1^2 L \rho(C_0, I_{w,\lambda})} \quad (6.5)$$

se puede calcular h_0^{-1} . Para el caso de que el fotorreactor abarque zonas de intensidad nula, puede estudiarse el uso de dos o más fotorreactores en serie o en paralelo que rentabilizan más el proceso. Si la intensidad para la pared externa del fotorreactor (h_0^{-1}) es bastante elevada puede estudiarse asimismo la posibilidad de cerrar ópticamente al mismo ($\alpha = 1,0$)

6.1.6 .- Posición óptima de la lámpara

Tal como se ha indicado en la Sección 3.4 y en el Apartado anterior la longitud de la lámpara limita la altura del fotorreactor. Para estudios experimentales de investigación conviene hacer la longitud del fotorreactor inferior a la de la lámpara para evitar los efectos finales de la misma, pero para fines industriales se intenta utilizar al máximo la potencia de la lámpara por lo que la

por lo que la altura del fotorreactor suele ser ligeramente superior a la de la lámpara.

Para este último caso y considerando que la lámpara emite uniformemente en todos sus puntos, es decir no considerando efectos finales en la misma, cabe pensar que la variación de la posición de la lámpara en su coordenada axial repercutirá en un mayor o menor aprovechamiento de la radiación y cuando equidiste de los extremos del mismo dará un rendimiento máximo.

Para probarlo se ha escogido una atenuación de $\eta = 1,0$, una expresión cinética $\rho = -KIC$ y una relación longitud de la lámpara-longitud del reactor $L_a = 0,8$ siendo los demás parámetros del sistema acordes con la geometría del fotorreactor experimental de este trabajo (Véase Sección 6.1).

Los resultados se han expresado en la figura 6.10 representando el tiempo de residencia adimensional β frente a la coordenada axial adimensional del extremo de la lámpara (D_L). El valor óptimo, tiempo de residencia mínimo que implicará una mayor producción resulta para la lámpara centrada exactamente, es decir en este caso $D_L = 0,10$. Conviene destacar la relativa poca importancia de la colocación de la lámpara en los casos de longitud de lámpara-longitud de reactor bastante próximas, como ocurre en este caso.

6.1.7 .- Relación óptima anchura-altura del fotorreactor

Una de las características principales de los fotorreactores es la influencia de la geometría del sistema. En el Apartado 6.1.5 se ha encontrado que una duplicación del volumen del fotorreactor no dobla la producción. Para este caso se consideró que la altura del reactor coincidía con la longitud efectiva de la lámpara; ahora bien debido a la absorción en el fotorreactor, existe un valor crítico de la coordenada P a partir de la cual la intensidad y la cinética pueden considerarse nulas por lo que sería más aconsejable disminuir la razón de radios del fotorreactor (h_0^{-1}) y aumen-

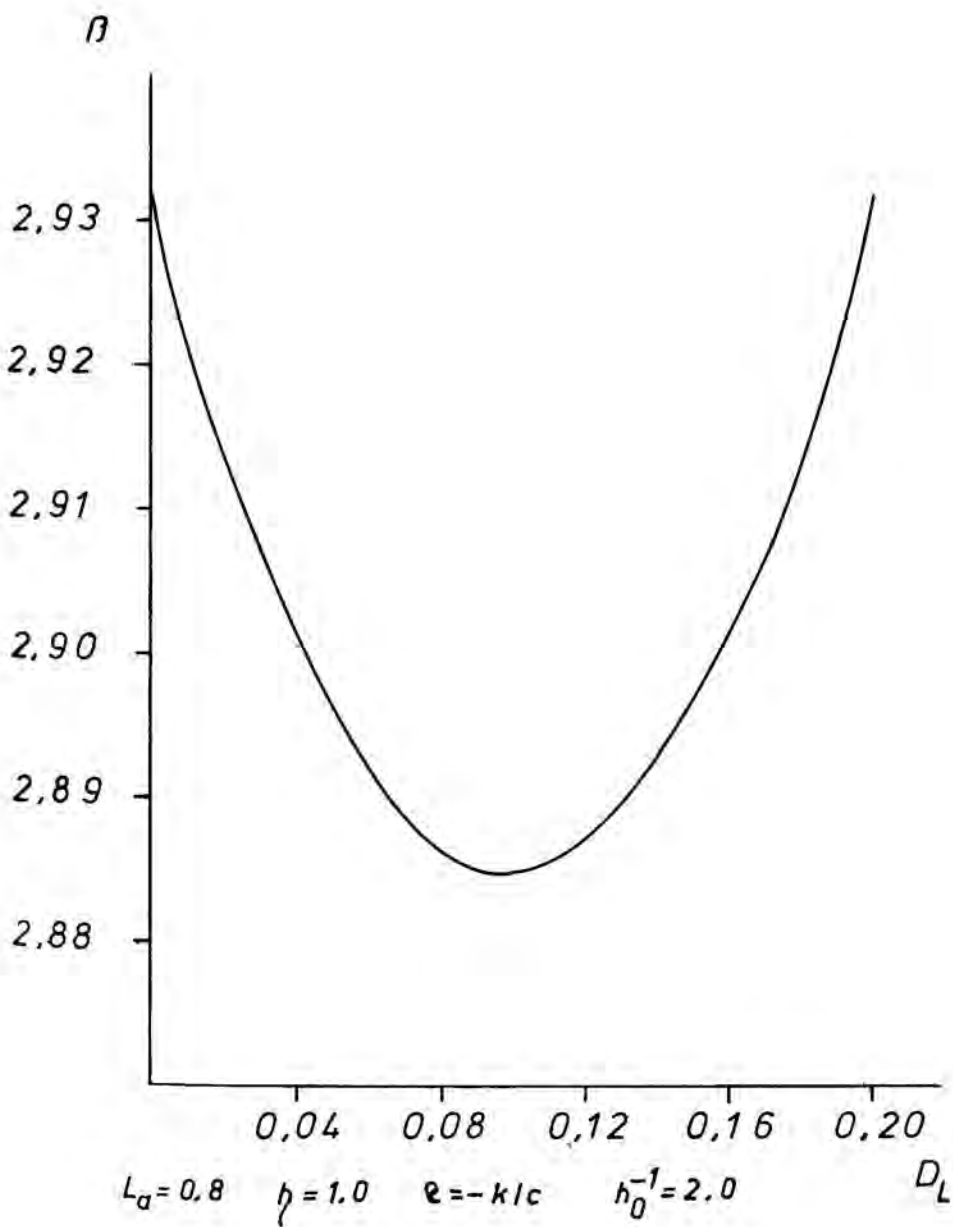


Figura 6.10

tar la altura del mismo hasta cierto valor a partir del cual la influencia de la razón de radios (h_0^{-1}) sea mayor que la de los puntos extremos inferior y superior del reactor.

Dada una lámpara con sus características geométricas y energéticas el objetivo es hallar los radios del fotorreactor R_1 interior y R_0 exterior y la altura del mismo para con el mismo volumen y conversión dada obtener el mínimo tiempo de residencia.

De acuerdo con el modelo matemático R_1 deberá ser el más pequeño posible estando el radio exterior del fotorreactor R_0 y la altura del mismo (L) relacionados por la condición de igual volumen.

$$\pi(R_0^2 - R_1^2) \cdot L = \text{Constante} \quad (6.6)$$

dividiendo por πR_1^2 y recordando los parámetros adimensionales

$$h_0 = R_1/R_0 \quad ; \quad Q = L/R_1 \quad (6.7)$$

resulta

$$(h_0^{-2} - 1) \cdot Q = \text{constante} \quad (6.8)$$

asimismo la longitud de la lámpara es siempre la misma, con lo que:

$$LL = L_a \cdot L = \text{Constante} \quad (6.9)$$

dividiendo por R_1

$$L_a \cdot Q = \text{Constante} \quad (6.10)$$

Las expresiones (6.8) y (6.10) corresponden pues a las condiciones de igual volumen e igual características de la lámpara. Los demás parámetros se han elegido de acuerdo con la Sección 6.1 .

En la figura 6.11 se halla representado el tiempo de residencia adimensional β frente a la relación de radios del fotorreactor (h_0^{-1}) para una ecuación cinética $\rho = -KI^{1/2}C^2$ con las condiciones

$$(h_0^{-2} - 1) \cdot Q = 60.$$

$$L_a \cdot Q = 4.$$

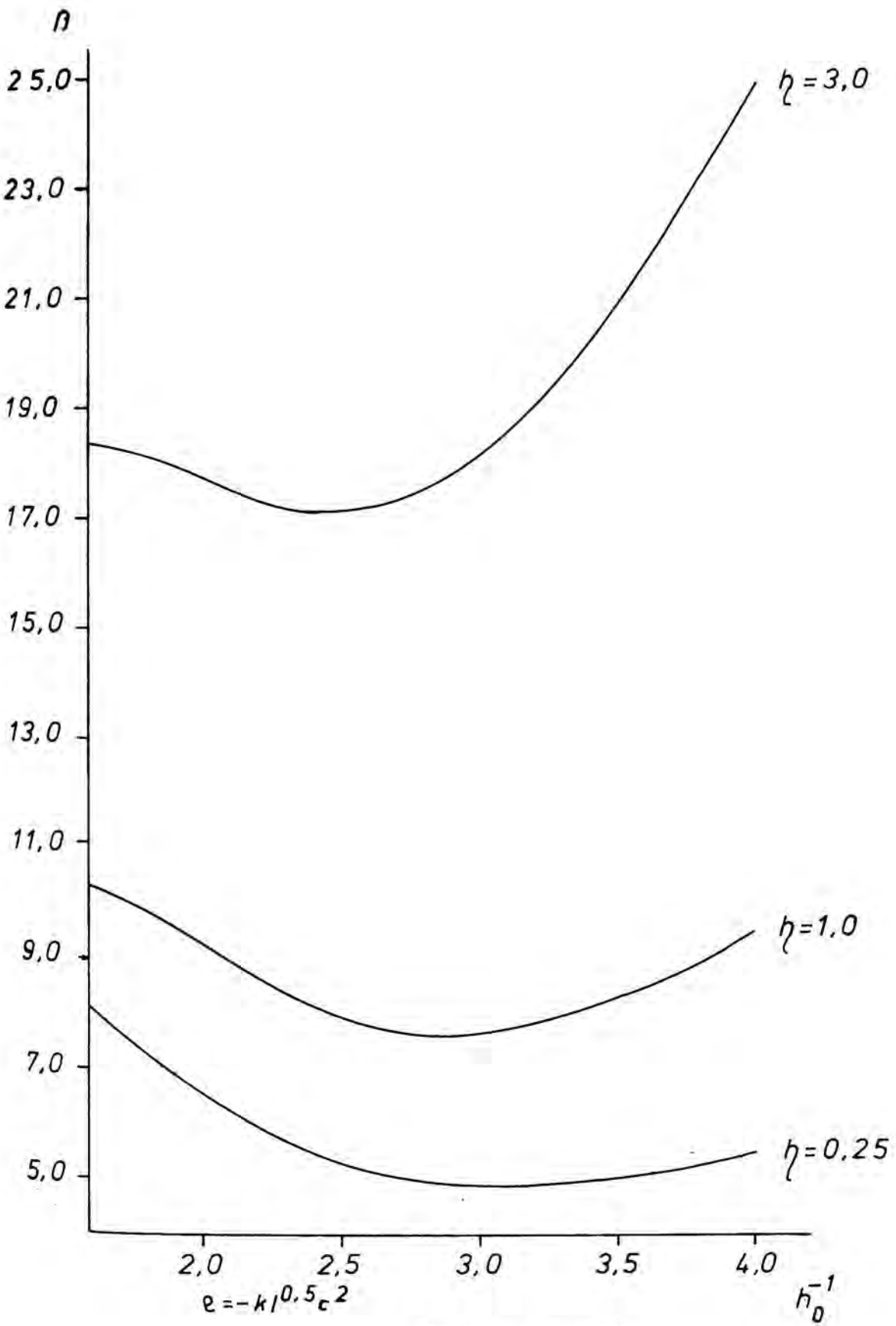


Figura 6.11

siendo la absorbancia $\eta = 0,25; 1,0; \text{ó } 3,0$. Puede apreciarse en todos los casos la existencia de un valor mínimo que de acuerdo con lo anteriormente expuesto se desplaza hacia la izquierda (valores más bajos de h_0^{-1}) a medida que aumenta la absorbancia.

6.2 .- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA INSTALACION EXPERIMENTAL

6.2.1 .- Determinaciones actinométricas mediante el sistema oxálico-uranilo

De acuerdo con la Sección 2.3 previo a cualquier trabajo experimental debe realizarse un calibrado de la instalación experimental. En el Apartado 2.2.1 se justificó el uso de la descomposición fotoquímica del ácido oxálico en presencia de sales de uranilo para este fin, incluyéndose toda la documentación necesaria sobre esta reacción.

El balance de materias para el ácido oxálico puede escribirse:

$$q \cdot C_0 - \int_V \sum_{i=1}^n \phi_{\lambda_i} \mu_{\lambda_i} I_{\lambda_i} dV = q \cdot C \quad (6.11)$$

con lo que la conversión para un fotorreactor dado

$$(C_0 - C)/C_0 = 1 - \psi = (\theta_r/C_0) \cdot \frac{1}{V} \int_V \sum_{i=1}^n \phi_{\lambda_i} \mu_{\lambda_i} I_{\lambda_i} dV \quad (6.12)$$

sólo es función del tiempo de residencia con dependencia lineal del mismo.

En este punto conviene adoptar la hipótesis de que la distribución de energía radiante según las distintas longitudes de onda por unidad de volumen de la lámpara S_V es análoga a la de la energía luminosa emitida por la lámpara por unidad de tiempo W , que es un dato del fabricante. Es decir:

$$\frac{U_\lambda}{U} = \frac{W_\lambda}{W} \quad (6.13)$$

y teniendo además en cuenta que:

$$\sigma_\lambda = (I_\lambda/U_\lambda)$$

la ecuación (6.12) se puede expresar como:

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = (\theta_r/C_0) \cdot \frac{U}{V} \cdot \sum_{i=1}^n (W_{\lambda_i}/W) \phi_{\lambda_i} \mu_{\lambda_i} \int_V \sigma_{\lambda_i} dV$$

se tiene pues que:

$$U = \frac{(C_0 - C)/C_0}{\theta_r} \cdot \frac{VC_0}{\sum_{i=1}^n (W_{\lambda_i}/W) \phi_{\lambda_i} \mu_{\lambda_i} \cdot \int_V \sigma_{\lambda_i} dV} \quad (6.14)$$

A partir de los datos de las Tablas 2.1 y 4.1 se puede determinar el segundo miembro de esta ecuación a excepción de $(1-\psi)/\theta_r$

que debe determinarse experimentalmente.

Para la determinación de esta pendiente se han hecho una serie de experimentos (Tabla 6.16) usando soluciones de ácido oxálico 0,05 molar y nitrato de uranilo 0,001 molar siendo la temperatura de reacción de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. aproximadamente. Se escogió esta temperatura debido a poseer los datos de absorción y rendimiento cuántico para 25°C . (Tabla 2.1) aunque la variación de estos datos con la temperatura no dá lugar a grandes errores.

Los valores de $(1-\psi) \cdot 10^2$ frente a θ_r se hallan representados gráficamente en la figura 6.12 con la recta de ajuste por mínimos cuadrados. El coeficiente de correlación obtenido ha resultado de 0,9972, la ordenada en el origen de 0,1616 y la pendiente de $5,8095 \times 10^{-2}$; pes decir se cumple la ecuación lineal:

$$1-\psi = 5,8095 \times 10^{-4} \theta_r + 1.616 \times 10^{-3}$$

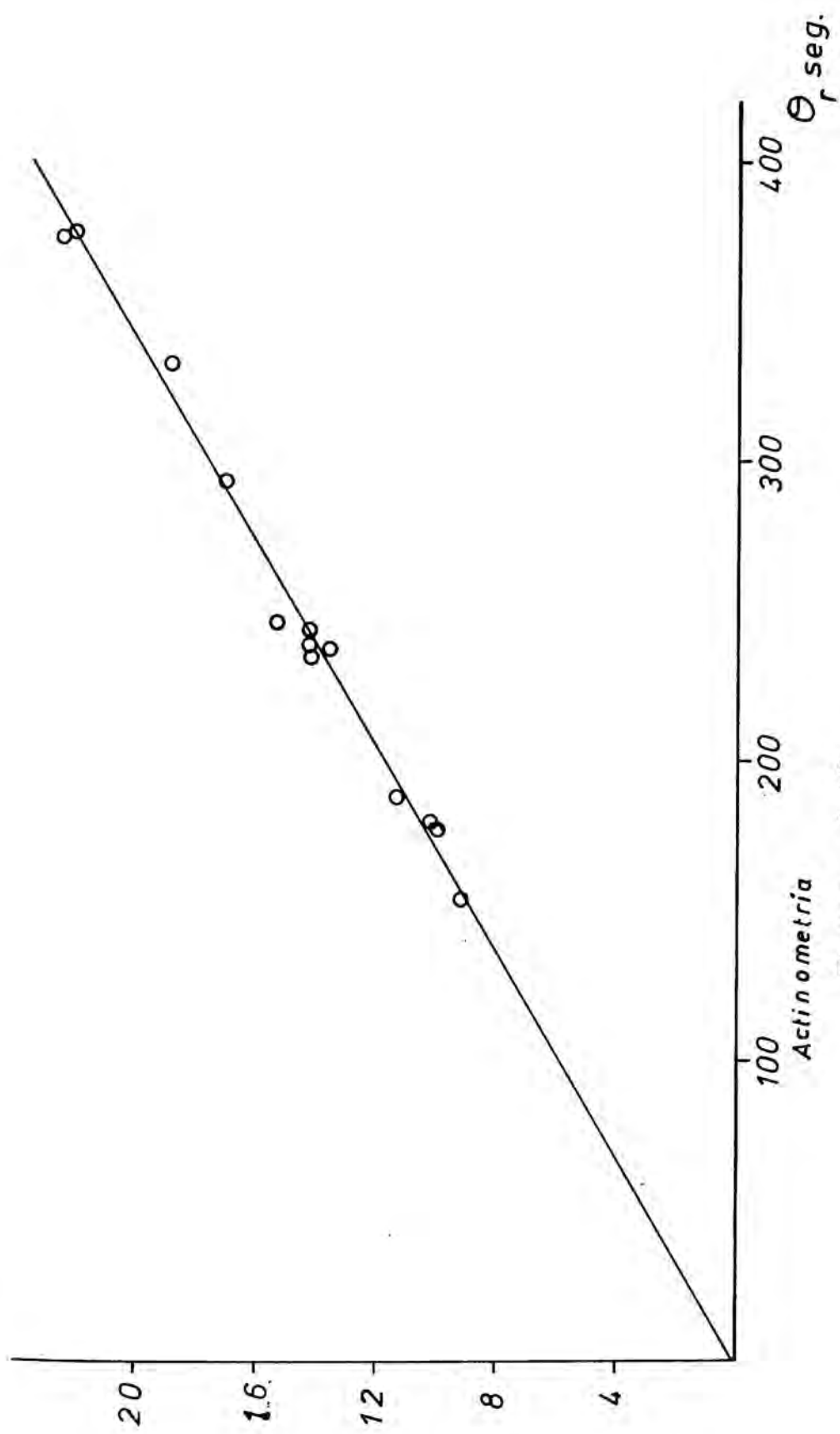
Por otra parte con los datos geométricos del fotorreactor, los valores de absorbancia y rendimiento cuántico (Tabla 2.1) y la distribución energética de la lámpara (Tabla 4.1), a partir del programa de ordenador confeccionado para una conversión del 20% $(1-\psi)=0,2$ se obtiene un valor de $\beta = 4,5744$; debido a ser la cinética de orden cero la pendiente $(1-\psi)$ frente a β será:

$$\frac{0,20}{4,5744}; \text{ ahora bien por definición de } \beta$$

Temperatura de entrada al reactor °C.	Temperatura de salida del reactor °C.	$\frac{C_0 - C}{C_0} \times 10^2$	θ_r (seg.)
25,0	27,0	15,31	245,6
25,0	27,5	22,46	375,7
24,5	25,0	17,00	292,5
24,0	25,0	18,72	333,6
23,0	24,0	9,13	154,8
24,0	24,0	10,80	181,4
24,0	26,0	22,00	376,2
24,0	25,0	13,67	238,2
24,0	25,0	14,29	235,0
24,0	25,0	14,29	246,1
24,0	25,5	13,51	236,5
24,0	25,0	10,80	179,7
24,5	26,0	11,33	187,3

Tabla 6.16

$(1-\psi) \cdot 10^2$



Actinometria

Figura 6.12

$$\frac{1-\psi}{\beta} = \frac{1-\psi}{\theta_r \rho(C_0, I_w)} = \frac{0,20}{4,5744} \quad (6.15)$$

el valor de la velocidad inicial en la pared del reactor en la zona de máxima intensidad es:

$$\rho(C_0, I_w) = \left(\sum_{i=1}^n \phi_{\lambda_i} \mu_{\lambda_i} \frac{W_{\lambda}}{W} \right) \sigma(1;0,5) U$$

el término sumatorio se calcula a partir de las Tablas 2.1 y 4.1 y resulta 0,9823 y el valor de $\sigma(1;0,5)$ se obtiene en el programa indicado:

$$\sigma(1;0,5) = 0,9733$$

Sustituyendo en (6.15) siendo $C_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$

$$\frac{1-\psi}{\theta_r} = \frac{0,20}{4,5744} \cdot \frac{0,9823 \times 0,9733 \times U}{5 \times 10^{-5}}$$

el valor de $(1-\psi)/\theta_r$ es la pendiente experimental de la figura 6.12 correspondiente a la reacción actinométrica; es decir:

$$\frac{1-\psi}{\theta_r} = 5,8095 \times 10^{-4}$$

con lo que el valor de U resulta

$$U = 7,005 \times 10^{-7} \text{ einstein}/(\text{cm}^2 \cdot \text{seg.})$$

En la Tabla 6.17 se hallan representados los valores de U_{λ} y de $I_{w,\lambda}$ a tres alturas diferentes del fotorreactor: zona máxima ($T=0,5$) correspondiente al centro del fotorreactor, zona mínima ($T=0,0$) correspondiente al fondo del fotorreactor y en una zona intermedia ($T=0,25$).

Mediante este calibrado del fotorreactor se dispone ya de información de la potencia real de la lámpara $\{U\}$ entre el intervalo de longitudes de onda de 2200 Å a 5400 Å, por lo cual se podrá experimentar con reacciones fotoquímicas que tengan lugar en este intervalo de longitudes de onda.

λ A°	n_λ	$\phi_\lambda \mu_\lambda \frac{W_\lambda}{W}$	T=0,50 T=0,25 T=0,0			
			$U_\lambda \times 10^9$	$I_{w,\lambda} \times 10^9$	$I_{w,\lambda} \times 10^9$	$I_{w,\lambda} \times 10^9$
2200-2300	50,46	0,0954	7,145	6,955	6,328	4,300
2300-2400	38,28	0,0993	9,457	9,205	8,375	5,691
2400-2500	29,71	0,1358	16,39	15,95	14,52	9,864
2500-2600	19,63	0,2465	44,27	43,09	39,21	26,64
2600-2700	17,10	0,1343	34,46	33,54	30,52	20,74
2700-2800	12,39	0,0138	4,063	3,955	3,598	2,445
2800-2900	8,767	0,0557	23,19	22,57	20,54	13,96
2900-3000	5,928	0,0358	23,05	22,44	20,41	13,87
3000-3100	4,008	0,0462	43,57	42,41	38,59	26,22
3100-3200	2,902	0,0729	94,92	92,39	84,06	57,12
3200-3300	1,749	0,0020	4,553	4,432	4,032	2,740
3300-3400	1,102	26×10^{-4}	9,597	9,341	8,499	5,776
3400-3500	0,504	3×10^{-4}	2,522	2,455	2,234	1,518
3500-3600	0,245	27×10^{-5}	4,693	4,568	4,156	2,824
3600-3700	0,124	45×10^{-4}	157,3	153,1	139,3	94,66
3700-3800	0,112	12×10^{-5}	4,974	4,841	4,405	2,993
3800-3900	0,112	17×10^{-5}	6,445	6,273	5,708	3,879
3900-4000	0,112	18×10^{-5}	6,515	6,341	5,770	3,921
4000-4100	0,112	18×10^{-4}	62,62	60,95	55,46	37,38
4100-4200	0,106	8×10^{-5}	2,872	2,795	2,544	1,728
4200-4300	0,103	8×10^{-5}	2,872	2,795	2,544	1,728
4300-4400	0,098	32×10^{-4}	117,3	114,2	103,9	70,59
4400-4500	0,078	4×10^{-5}	1,821	1,772	1,612	1,095
4500-4600	0,056	3×10^{-5}	1,821	1,772	1,612	1,095
4600-4700	0,033	1×10^{-5}	1,821	1,772	1,612	1,095
4700-4800	0,017	53×10^{-7}	1,821	1,772	1,612	1,095
4800-4900	88×10^{-4}	21×10^{-7}	1,751	1,704	1,551	1,054
4900-5000	48×10^{-4}	88×10^{-8}	1,751	1,704	1,551	1,054
5000-5100	27×10^{-4}	41×10^{-8}	1,751	1,704	1,551	1,054
5100-5200	18×10^{-4}	18×10^{-8}	1,751	1,704	1,551	1,054
5200-5300	12×10^{-4}	8×10^{-8}	1,751	1,704	1,551	1,054
5300-5400	9×10^{-4}	2×10^{-8}	1,751	1,704	1,551	1,054
TOTAL		0,9823	700,5	681,8	620,4	421,6

Tabla 6.17

6.2.2 .- Efecto de las soluciones filtrantes sobre el sistema oxálico-uranilo

De acuerdo con el modelo matemático desarrollado en el Capítulo 3 del presente trabajo, la intensidad en la pared del reactor $I_{W,\lambda}$ vendrá influenciada por la presencia de soluciones filtrantes, pero el otro parámetro definido U_λ función de las características de la lámpara no variará con la presencia de filtros de radiación.

Para comprobar este hecho se han realizado experimentos con la solución actinométrica oxálico-uranilo usando diferentes filtros de radiación.

- Filtro I . constituido por una solución de 6,5323 gramos/litro de $SO_4Ni.6H_2O$ y 0,02535 gramos/litro de $Cl_3Fe.6H_2O$ acidulada a pH de 1,8 usando ClH. En la Tabla 6.18 se representa su espectro de absorción en el intervalo de emisión de la lámpara.

Para disminuir el tiempo de cálculo del programa se ha dividido el intervalo total de emisión de la lámpara en seis zonas calculándose los parámetros de la absorbancia del medio actinométrico (n_1) y término cinético ($\sum_{\lambda} u_{1\lambda} \phi_{\lambda} \frac{W_{\lambda}}{W}$) a partir de la Tabla 6.17 y de la absorbancia del filtro a partir de la Tabla 6.18 . Estos datos se hallan representados en la Tabla 6.19 .

La experimentación se llevó a cabo con solución 0,05 molar de ácido oxálico y 0,001 molar de nitrato de uranilo representándose los resultados en la Tabla 6.20 . En la figura 6.13 se indican los puntos experimentales y la recta de ajuste por mínimos cuadrados obteniéndose un coeficiente de regresión de 0,9989 y una ecuación tipo:

$$1-\psi = 4,047 \times 10^{-4} \theta_p + 1,539 \times 10^{-5}$$

$\lambda \text{ \AA}$	$\mu_{\lambda} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda \text{ \AA}$	$\mu_{\lambda} \text{ cm}^{-1}$
2250	0,8980	3850	0,415
2350	0,6677	3950	0,446
2450	0,5526	4050	0,403
2550	0,5020	4150	0,294
2650	0,4789	4250	0,158
2750	0,4421	4350	0,052
2850	0,4030	4450	0,0345
2950	0,3638	4550	0,0263
3050	0,3270	4650	0,0233
3150	0,2947	4750	0,0166
3250	0,3200	4850	0,0122
3350	0,2300	4950	0,0108
3450	0,1680	5050	0,0117
3550	0,2270	5150	0,0127
3650	0,2470	5250	0,0143
3750	0,3130	5350	0,0157

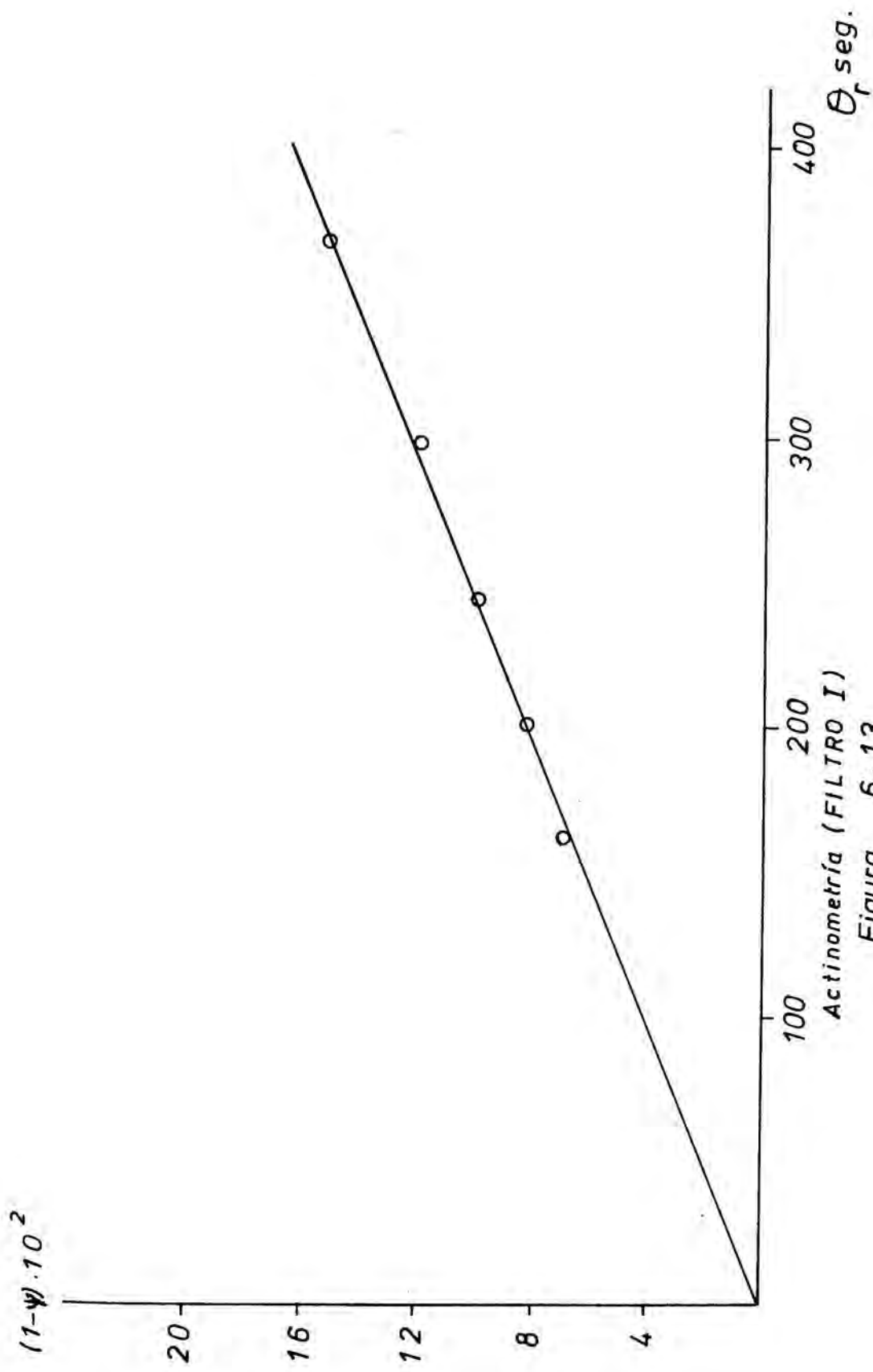
Tabla 6.18

$\Delta\lambda$	n_1	n_2	$\sum_{\lambda} \mu_{1,\lambda} \phi_{\lambda} \frac{W_{\lambda}}{W}$
2250-2650	31,04	1,0537	0,7413
2650-3150	6,798	0,6224	0,2255
3150-3650	0,7447	0,3330	0,0097
3650-4350	0,1076	0,3030	566×10^{-5}
4350-4850	0,0386	0,0390	853×10^{-7}
4850-5350	0,0023	0,0220	157×10^{-8}

Tabla 6.19

Temperatura de entrada al reactor °C.	Temperatura de salida del reactor °C.	$\frac{C_0 - C}{C_0} \times 10^2$	θ_r (seg.)
23,8	25,9	11,90	298,0
23,8	25,4	8,20	206,1
23,8	25,8	9,92	244,6
24,0	26,6	15,02	367,8
23,8	24,8	6,67	160,9

Tabla 6.20



Actinometría (FILTRO I)
Figura 6.13

Se utilizó entonces el programa, modificando además el valor de la expresión cinética adimensional

$$\Omega = \frac{\rho(C, I_{\lambda})}{\rho(C_0, I_{w, \lambda})} \text{ por } \Omega = \frac{\rho(C, I)}{\rho(C_0, U_{\lambda})}$$

con lo que el valor de β queda definido

$$\beta = \frac{\theta_r \rho(C_0, U)}{C_0} = \frac{\theta_r 0,9823 \times U}{5 \times 10^{-5}}$$

obteniéndose un valor de

$$\beta = 8,8102 \text{ para } (1-\psi) = 0,2$$

con lo que

$$\frac{1-\psi}{\beta} = \frac{1-\psi}{\theta_r} \cdot \frac{5 \times 10^{-5}}{0,9823 \times U} = \frac{0,2}{8,8102}$$

Como el valor de la pendiente experimental es:

$$\frac{1-\psi}{\theta_r} = 4,047 \times 10^{-4}$$

resulta

$$U = 9,0760 \times 10^{-7} \text{ einstein}/(\text{cm}^2 \cdot \text{seg.})$$

valor algo superior al valor real $U = 7,005 \times 10^{-7}$

- Filtro II . consistente en una solución de 1 gramo/litro de $\text{SO}_4 \text{Cu.5H}_2\text{O}$ cuyas características de absorción luminosa se hallan expuestas en la Tabla 6.21 desde 2250 Å hasta 3250 Å (a partir de este valor se puede considerar que no absorbe radiación)

Análogamente al caso anterior la experimentación se realizó con una solución 0,05 molar de ácido oxálico y 0,001 molar de nitrato de uranilo. En la Tabla 6.23 se exponen los resultados experimentales, que se han ajustado a una recta por el método de los mínimos cuadrados (Figura 6.14), obteniendo un coeficiente de regresión de 0,9946 y una ecuación:

$$1-\psi = 4,3936 \theta_r \times 10^{-4} - 2,1255 \times 10^{-3}$$

La pendiente teórica obtenida mediante el paso del programa en

$\lambda \text{ \AA}$	μcm^{-1}
2250	2,08
2350	1,50
2450	0,78
2550	0,484
2650	0,299
2750	0,157
2850	0,078
2950	0,030
3050	0,009
3150	0,0035
3250	0,0007

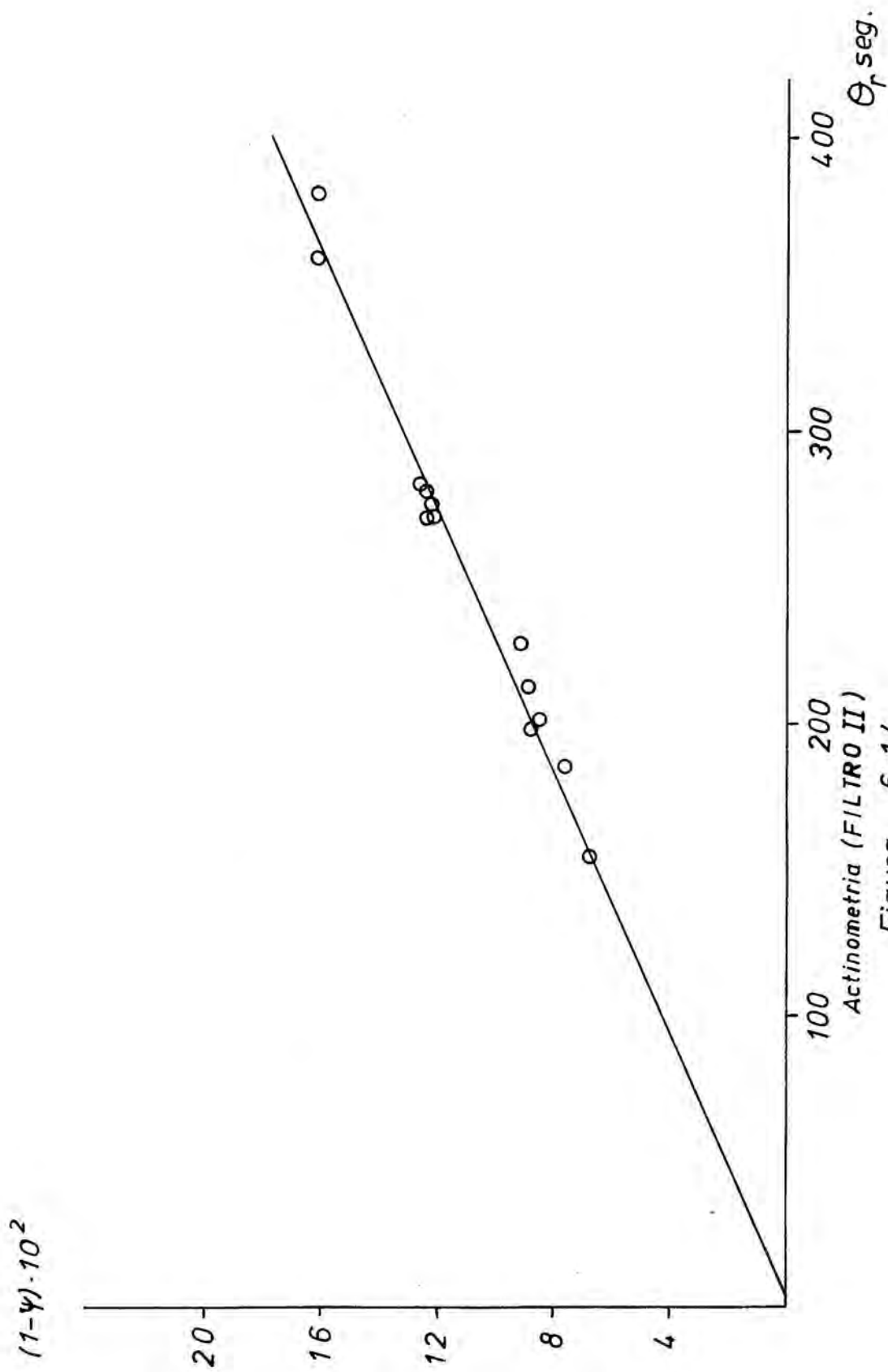
Tabla 6.21

$\Delta\lambda$	η_1	η_2	$\sum_{\lambda} \mu_{1,\lambda} \phi_{\lambda} \frac{W_{\lambda}}{W}$
2250-2650	31,04	1,748	0,7413
2650-3150	6,792	0,0943	0,2255
3150-3650	0,7447	0,0000	0,0097
3650-4350	0,1076	0,0000	0,00565
4350-4850	0,0386	0,0000	$8,532 \times 10^{-5}$
4850-5350	0,0023	0,0000	$1,57 \times 10^{-6}$

Tabla 6.22

Temperatura de entrada al reactor °C.	Temperatura de salida del reactor °C.	$\frac{C_0 - C}{C_0} \times 10^2$	θ_r (seg.)
25,1	26,8	8,68	202,7
25,0	26,5	8,24	198,6
25,2	27,3	12,32	277,4
25,0	27,2	12,28	272,7
25,0	27,0	12,20	279,3
25,0	27,0	12,24	272,5
23,8	26,6	16,04	360,0
23,8	25,2	6,86	156,7
23,4	24,7	7,65	186,3
23,8	24,8	8,66	214,6
23,0	24,4	9,15	228,8
24,0	25,1	12,40	282,1
23,2	24,2	15,94	383,0

Tabla 6,23



Actinometria (FILTRO II)
 Figura 6.14

el ordenador con los datos de la Tabla 6.22 dió:

$$\frac{1-\psi}{\beta} = \frac{1-\psi}{\theta_r} \cdot \frac{5 \times 10^{-5}}{0,9823 \times U} = \frac{0,20}{8,2915}$$

como experimentalmente

$$(1-\psi)/\theta_r = 4,3936 \times 10^{-4}$$

resulta

$$U = 9,1741 \times 10^{-7} \text{ einstein}/(\text{cm}^2 \cdot \text{seg.})$$

obteniéndose la misma desviación que en el caso anterior.

- Filtro III . consistente en una solución de 10 gramos/litro de $\text{SO}_4 \text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ es decir el Filtro II concentrado diez veces, por lo que los datos de absorbancia son los mismos que los de la Tabla 6.22 pero multiplicados por diez.

En esta serie experimental se variaron las concentraciones de oxálico y de uranilo que fueron de 0,01 molar para el nitrato de uranilo y 0,05 molar para el ácido oxálico. Los resultados experimentales (Tabla 6.24) se ajustaron a una recta por el método de los mínimos cuadrados (Figura 6.15) obteniéndose un coeficiente de regresión de 0,9924 y la ecuación empírica:

$$1-\psi = 6,1969 \times 10^{-4} \theta_r + 1,8964 \times 10^{-3}$$

La pendiente teórica calculada mediante el paso del programa resultó ser de:

$$\frac{1-\psi}{\beta} = \frac{1-\psi}{\theta_r} \cdot \frac{5 \times 10^{-5}}{9,823 \times U} = \frac{0,20}{64,6256}$$

de esta ecuación el dato $(1-\psi)/\theta_r$ es la pendiente experimental de la recta de regresión

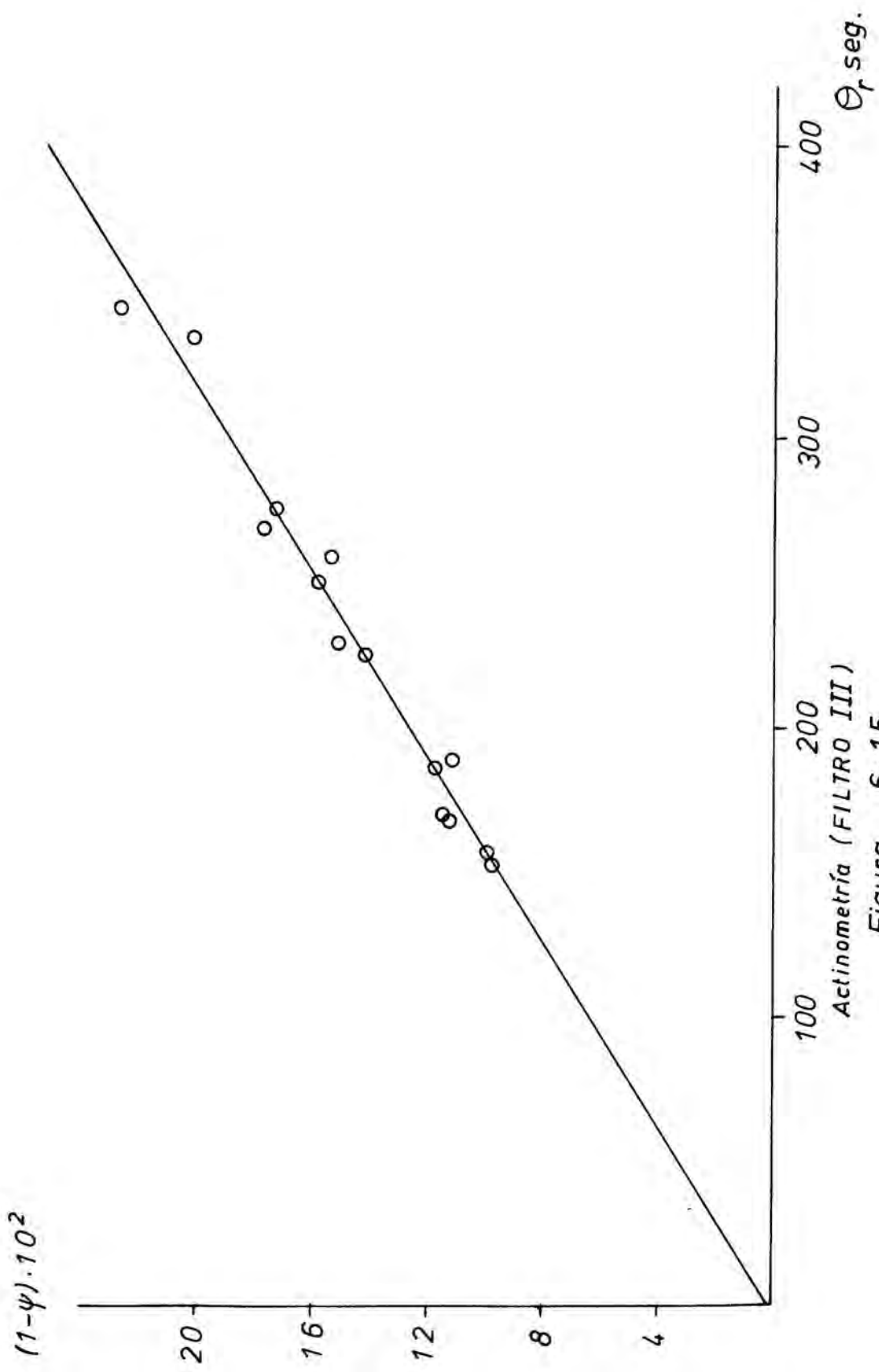
$$\frac{1-\psi}{\theta_r} = 6,1969 \times 10^{-4}$$

con lo que resulta

$$U = 1,0290 \cdot 10^{-6} \text{ einstein}/(\text{cm}^2 \cdot \text{seg.})$$

Temperatura de entrada al reactor °C.	Temperatura de salida del reactor °C.	$\frac{C_0 - C}{C_0} \times 10^2$	θ_r (seg.)
27,6	29,1	11,46	170,7
27,6	29,0	11,26	168,6
28,0	30,2	17,23	276,3
28,1	30,0	17,62	270,6
27,0	29,6	22,40	345,3
26,8	29,2	20,00	335,5
26,1	27,9	14,09	225,6
26,0	27,5	15,07	228,6
25,2	26,3	9,92	154,5
25,2	26,4	9,72	156,5
24,8	26,6	15,19	259,9
24,8	26,6	15,67	248,9
26,6	27,9	11,11	192,6
26,6	27,8	11,50	187,3

Tabla 6.24



Actinometría (FILTRO III)
Figura 6.15

Esta discrepancia de valores de U según los filtros de radiación se debe a que la absorbancia de estos filtros no es proporcional a la concentración. Para la obtención de los datos de absorbancia se han diluido los filtros y por lo general a doble concentración la absorbancia sería el doble; sin embargo la experiencia muestra que a elevadas concentraciones la variación de la absorbancia de cualquier solución, no es proporcional a la concentración sino algo inferior, lo que explica el aumento del valor de U según la concentración de los filtros.

Debido a todo esto si se debe experimentar con filtros de radiación que se hallen bastante concentrados en un intervalo en que no sea proporcional la absorbancia a la concentración es conveniente la determinación actinométrica de U usando este filtro en las mismas condiciones a las que se vá a experimentar.

6.2.3 .- Cinética de la fotodescomposición de ácido fórmico

En el Apartado 2.2.2 se dedujo la ecuación cinética para la fotodescomposición de ácido fórmico:

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 C \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} I_{\lambda} - k_2 C^2 \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} I_{\lambda}$$

donde

$$k_1 = \phi_1 + \phi_2$$

$$k_2 = (2\phi_1 + \phi_2) \cdot (k_{13} + k_{15}) / k_{16}$$

El balance de ácido fórmico en el fotorreactor conduce a la expresión:

$$\frac{C_0 - C}{\theta_r} = k_1 C \frac{1}{V} \int_V \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \cdot I_{\lambda} dV - k_2 C^2 \frac{1}{V} \int_V \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} I_{\lambda} dV = (\bar{n}) \text{ mol/seg} \quad (6.16)$$

siendo

$$I_{\lambda} = f(C)$$

Mediante el programa de cálculo desarrollado en el presente trabajo se puede calcular el valor de las integrales de la expresión

anterior:

$$I_n = \frac{1}{V} \int \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} I_{\lambda} dV = \frac{1}{V} \int \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} (W_{\lambda}/W) U \sigma_{\lambda} dV$$

introduciendo este valor de I_n en la ecuación (6.16) y operando

resulta:

$$\frac{C_0 - C}{C} \frac{1}{\theta_r I_n} = \frac{(\bar{\Omega})}{I_n \cdot C} = k_1 + k_2 C \quad (6.17)$$

ecuación de una recta en la que se podrán evaluar las constantes k_1 y k_2 .

En primer lugar se realizó un espectro de absorción del ácido fórmico para obtener los datos del coeficiente de absorción molar ϵ_{λ} (Tabla 6.25) no observándose absorción a partir de 2600 Å. A partir de estos datos se pudo evaluar los valores de I_n (Tabla 6.26) para las concentraciones de ácido fórmico usadas en la parte experimental.

Los experimentos se han realizado a diferentes concentraciones iniciales de ácido fórmico y conversiones $(1-\psi)$ pequeñas a fin de evaluar más exactamente los valores de I_n . En las Tablas 6.27, 6.28, 6.29 y 6.30 se han expuesto los resultados experimentales usando concentraciones iniciales de 5, 10, 15 y 20×10^{-5} mol/cm³. En estas tablas, de acuerdo con la expresión (6.17), el valor de $(C_0 - C)/(C \theta_r)$ debe ser independiente del tiempo de residencia obteniéndose una buena concordancia de resultados para diferentes tiempos de residencia.

A partir de estas tablas se calculan los valores respectivos de $((C_0 - C)/(C \theta_r))_{\text{medio}}$ y mediante la Tabla 6.26 los valores de $\frac{C_0 - C}{C \theta_r I_n}$ (Tabla 6.31) en función de la concentración de salida ($C_0 \neq C$ ya que la conversión es menor del 2%). Estos valores se representan gráficamente ajustándose a una línea recta por mínimos cuadrados (Figura 6.16).

El coeficiente de regresión resultó de 0,9647 la pendiente de

λ A°	ϵ_{λ} (l./grmol.cm)	$\epsilon_{\lambda} \frac{W_{\lambda}}{W} U \times 10^4$ (einstein/grmol.sec)
2250	38,91	2,589
2350	13,82	1,308
2450	2,58	0,423
2550	0,23	0,102

Tabla 6.25

$C \times 10^5$ (grmol/cm ³)	$I_n \times 10^5$ (einstein/(grmol.sec))
5,0	6,0772
10,0	4,0163
15,0	3,2359
20,0	2,8313

Tabla 6.26

$$C_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

Temperatura de entrada al reactor °C.	Temperatura de salida del reactor °C.	$(1-\psi) \times 10^2$	θ_r (seg.)	$\frac{C_0 - C}{C\theta_r} \times 10^6$ (seg ⁻¹)
23,5	29,2	1,83	1192,3	15,67
24,3	31,5	2,60	1952,0	13,67
24,3	31,5	2,64	1899,2	14,29
23,5	30,9	2,82	1881,9	15,44
23,8	31,0	2,55	1807,2	14,49
22,9	30,0	2,45	1449,2	17,36
23,1	30,3	1,80	1403,9	13,06

$$((C_0 - C)/(C\theta_r))_{\text{medio}} = 14,85 \times 10^{-6}$$

Tabla 6.27

$$C_0 = 10 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

Temperatura de entrada al reactor °C.	Temperatura de salida del reactor °C.	$(1-\psi) \times 10^2$	θ_r (seg.)	$\frac{C_0 - C}{C\theta_r} \times 10^6$ (seg. ⁻¹)
24,3	30,1	1,10	382,3	12,48
24,6	29,9	1,06	572,8	12,25
23,4	31,2	1,72	1435,6	12,16
24,1	28,8	0,85	676,6	12,90
23,6	28,9	0,89	653,3	13,66
23,6	28,2	1,46	1092,4	13,73

$$\left(\frac{C_0 - C}{C\theta_r} \right)_{\text{medio}} = 12,28 \times 10^{-6}$$

Tabla 6.28

$$C_0 = 15 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

Temperatura de entrada al reactor °C.	Temperatura de salida del reactor °C.	$(1-\psi) \times 10^2$	θ_r (seg.)	$\frac{C_0 - C}{C_0} \times 10^6$ $C \theta_r$ (seg. ⁻¹)
23,2	29,0	1,02	1196,9	8,579
23,4	30,2	1,12	1139,1	9,950
24,7	30,6	0,81	974,7	8,356
24,7	31,2	1,09	969,4	11,42
23,4	28,9	1,53	1173,4	13,18
24,0	30,0	1,16	1337,9	8,757
22,8	29,5	1,43	1356,8	10,57

$$\left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right)_{\text{medio}} = 10,13 \times 10^{-6}$$

Tabla 6.29

$$C_0 = 20 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

Temperatura de entrada al reactor °C.	Temperatura de salida del reactor °C.	$(1-\psi) \times 10^2$	θ_r (seg.)	$\frac{C_0 - C}{C\theta_r} \times 10^6$ (seg. ⁻¹)
22,3	28,7	1,29	1209,3	10,34
21,7	28,8	1,39	1268,1	11,12
24,3	30,6	1,93	1787,9	11,00
23,7	31,7	1,61	1753,6	9,339
23,2	28,7	0,98	875,1	10,09
22,7	27,4	0,68	886,8	8,954

$$\left(\frac{C_0 - C}{C\theta_r} \right)_{\text{medio}} = 10,39 \times 10^{-6}$$

Tabla 6.30

$C \times 10^3$ (mol/cm ³)	$\frac{C_0 - C}{t} \times 10^6$ (seg. ⁻¹)	$\frac{I_n \times 10^5}{\text{einstein}}$ grmol. seg	$\frac{C_0 - C}{C_0 r^2 D}$
5	14,85	6,0772	0,2644
10	12,23	4,0163	0,2058
15	10,13	3,2359	0,170
20	10,39	2,8413	0,2376

$$((C_0 - C)/(C_0 r^2 D)) = 750 \cdot C + 0,2138$$

Tabla 6.31

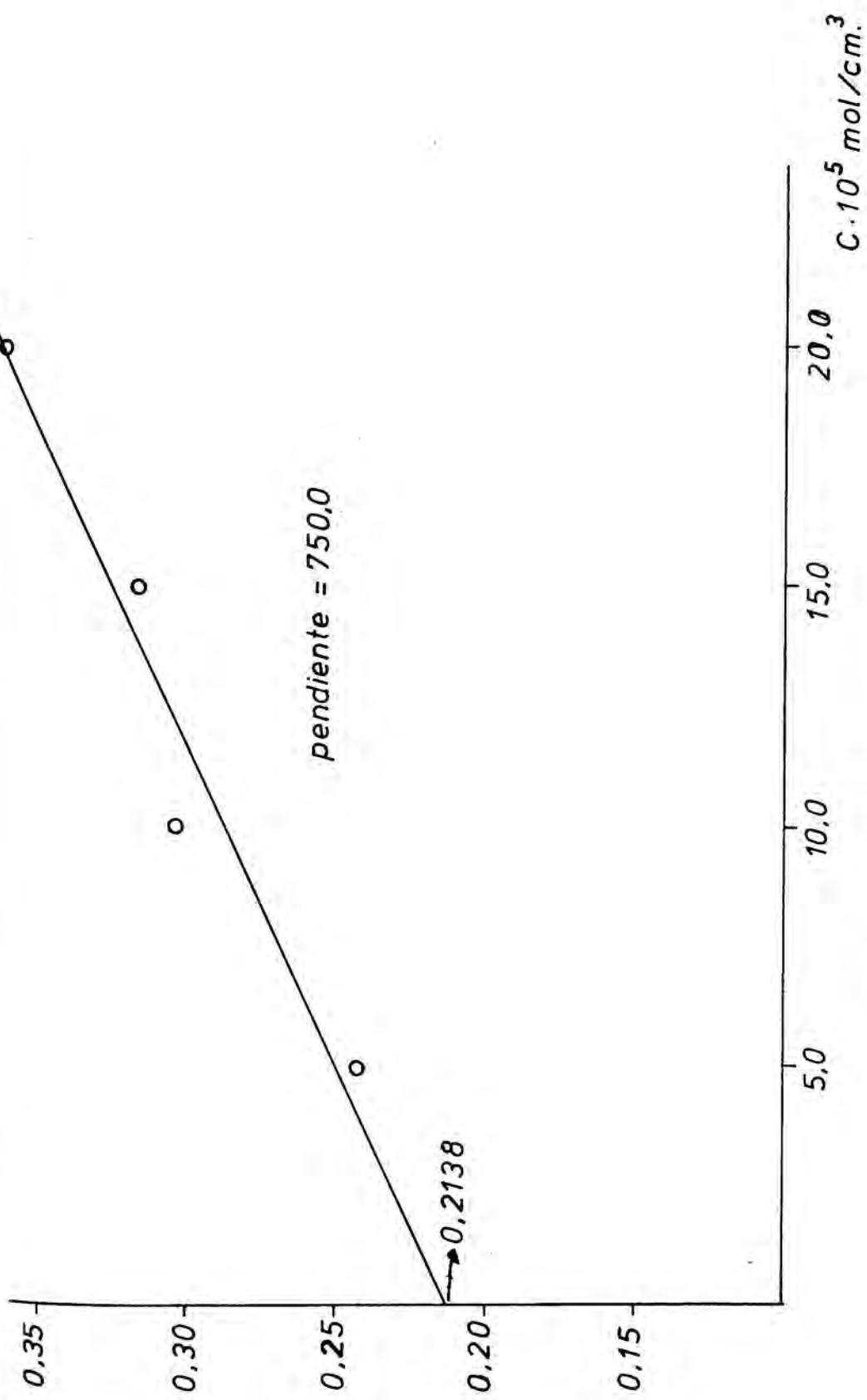


Figura 6.16

750 y la ordenada en el origen de 0,2138, es decir una recta de expresión:

$$\frac{C_0 - C}{C_0 I_n} = 750C + 0,2138 \quad (6.18)$$

de la comparación de (6.17) y (6.18) resulta:

$$k_1 = 0,2138 \text{ gr.mol/einstein}$$

$$k_2 = 750 \text{ (gr.mol/einstein)(cm}^3\text{/gr.mol)}$$

De estas dos constantes, k_1 es el rendimiento cuántico del ácido fórmico en la etapa de fotodescomposición. Según Adams y Hart (126) este valor es de 0,62 a 2537 Å donde la absorción del ácido fórmico es máxima. La discrepancia con el valor de k_1 se debe a ser este valor, un rendimiento cuántico entre una zona más amplia de absorción (2250 Å a 2550 Å) donde existe una variación de dicho rendimiento cuántico en función de la longitud de onda.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 .- CONCLUSIONES

- 1 .- Se ha desarrollado un método más general de análisis y cálculo matemático de fotorreactores anulares de mezcla perfecta.
- 2 .- Los modelos de emisión radial de la lámpara conducen a errores significativos en el cálculo de fotorreactores anulares por lo que debe adoptarse un modelo de emisión esférica de la lámpara.
- 3 .- Para una relación radio interno del reactor a radio de la lámpara superior o igual a tres, la lámpara puede considerarse como una línea que emite esféricamente.
- 4 .- El efecto de la refracción que sufre la radiación ultravioleta al atravesar el fotorreactor, produce una ligera modificación del perfil de intensidades, que puede despreciarse.
- 5 .- Se ha estudiado la posibilidad de cerrar ópticamente el fotorreactor con vistas a la obtención de mayores conversiones. Se ha observado una positiva influencia para valores pequeños de la absorbancia en la cámara de reacción y cuando la relación del radio externo del fotorreactor al interno disminuye.
- 6 .- La cantidad de producto que puede obtenerse aumenta si se concentra la solución que se alimenta al reactor.
- 7 .- La cantidad de producto que puede obtenerse en un fotorreactor anular determinado, depende sensiblemente de la posición de la lámpara según su coordenada axial, obteniéndose un valor óptimo cuando la lámpara esta perfectamente centrada.
- 8 .- Existe una relación óptima del radio externo del fotorreactor a la altura del mismo, para la que la producción es máxima. El valor óptimo de esta relación disminuye a medida que la absorbancia

aumenta.

9 .- Se ha diseñado y montado una instalación experimental con base al fotorreactor anular continuo de mezcla perfecta, en la que se han determinado los valores de la intensidad de radiación en la pared del reactor, siendo el valor máximo de la misma

$(I_w)_{\max} = 6,8180 \times 10^{-7}$ (einstein/cm².seg) en la zona media del fotorreactor. Asimismo se ha estudiado el efecto de varias soluciones filtrantes sobre la reacción actinométrica ácido oxálico-nitrato de uranilo.

10 .- Se ha determinado la ecuación cinética para la descomposición fotoquímica de soluciones acuosas de ácido fórmico que resultó ser

$$p = - 0,2138 I_a \cdot C - 750 I_a \cdot C^2 \text{ (mol/cm}^3\text{.seg.)}$$

7.2 .- RECOMENDACIONES

- 1 .- Sería conveniente llevar a cabo reacciones fotoquímicas en fase heterogénea (gas-líquido) para observar hasta que punto se cumple el modelo matemático para estos casos.
- 2 .- Experimentar cubriendo ópticamente el fotorreactor para comprobar dicho efecto.
- 3 .- A fin de aprovechar al máximo la radiación ultravioleta trabajar con lámparas de inmersión.
- 4 .- Encamisar el fotorreactor para lograr una mejor termoestabilización del mismo.

B. A P E N D I C E

6.1 .- PROGRAMA PARA ORDENADOR SEGUN EL METODO DESARROLLADO EN LAS SECCIONES 3.1, 3.3 Y 3.4

El programa se halla escrito en lenguaje FORTRAN IV y su ejecución se ha realizado en el Centro de Cálculo de la Universidad de Barcelona.

Los parámetros de entrada son los siguientes:

NO = índice que indica el número de fotorreactores que se calculan en el mismo pase del programa.

MMAx = número de puntos en que se subdivide, para la realización de los cálculos, el reactor en sentido radial.

IMAX = número de puntos en que se subdivide, para la realización de los cálculos, el reactor en sentido axial.

NEMAX = número de espesores ópticos previos al reactor más la unidad.

IMOD = índice que indica el modelo de radiación que se usa. Así para IMOD:

- 1 Modelo lineal radial (L.R.)
- 2 Modelo cilíndrico radial no extenso (C.R.N.E.)
- 3 Modelo cilíndrico radial extenso (C.R.E.)
- 4 Modelo lineal esférico (L.E.)
- 5 Modelo cilíndrico esférico no extenso (C.E.N.E.)
- 6 Modelo cilíndrico esférico extenso (C.E.E.)

LMAX = número de intervalos en que se ha subdividido el total de longitudes de onda.

PE = relación entre la distancia radial donde empieza el cálculo del fotorreactor y el radio interno del mismo.

PE2 = valor de h_0^{-1}

CONV = valor de ψ

CI = valor de C_0

Q = valor de Q

AM = valor de m

PHI = valor de $\bar{\theta}$

REND = valor de α

TLAM = valor de L_a

XLAM = valor de D_L

H(NE) = vector correspondiente a h_i

WI(L) = vector correspondiente a $I_{w,\lambda}$

EXT(NE,L) = matriz correspondiente a $\eta_{i,\lambda}$

Para la ejecución del programa debe incluirse el subprograma:

OMEG(X,M,I) = corresponde a la expresión matemática de $\Omega(P,T)$.

X representa el valor de ψ y FFF(M,I,L) la matriz del perfil de intensidades en el reactor para todas las longitudes de onda consideradas, esto equivale a $\sigma_\lambda(P,T)$.

Los parámetros de salida son:

FFF(M,I,L) = valores de $\sigma_\lambda(P,T)$

Y(L) = valor de $(\sigma_\lambda(P,T))_{\max}$

P = valor de h_0^{-1}

BETA = valor de β

OM = valor de OM


```

I
0001 DIMENSION F(20),R(30),Rb(30),RA(30),RC(30)
0002 COMMON EXT(10,10),H(10),NEMAX,L,PE,DP,TE,AM,Q,P,TEIA,T,FFF(21,11,1
0003 11),MI(11),CI,IFND,IMAX,I,PE2,PHI,REND,MMAX,Y,XLAM,TLAM,YA(11)
0004 EXTENSION MSEG,FUNT,FUNTE,FUNR,FUTE,FUR,PARED
0005 FORMAT(4F20.7)
0006 FORMAT(F15)
0007 FORMAT(14,/,5E20.7)
0008 FORMAT(1H,5AX,EXT('I1,')',/)
0009 FORMAT(1H,5AX,HI,/)
0010 FORMAT(1H1,/,1X,MMAX=,I3,25X,IMAX=,I3,26X,NEMAX=,I3,26X,IMD
0011 IC=,I3,/)
0012 FORMAT(1H,/,1X,PE=,F15.7,15X,PE2=,E15.7,15X,CONV=,E15.7,15X
0013 1,CI=,E15.7,/)
0014 FORMAT(1H,/,58X,I3,/)
0015 FORMAT(I5)
0016 FORIAT(1H,/,47X,PERFIL DE INTENSIDADES,/)
0017 FORIAT(1H,/,/,15X,P=,E15.7,15X,RFTA=,E15.7,15X,OM=,E15.7)
0018 FORIAT(1H,/,1X,Q=,F15.7,16X,AM=,F15.7,16X,PHI=,E15.7,16X,R
0019 IEND=,F13.6,/)
0020 FORMAT(1H,57X,M1,/)
0021 FORIAT(1H1,3AX,42(1H*),/)
0022 FORIAT(1H,/,TLAM=,E15.7,13X,XLAM=,E15.7,/)
0023 FORIAT(1H,/,47X,MODELO LINEAL RADIAL,/)
0024 FORIAT(1H,/,47X,MODELO CILINDRICO RADIAL NO EXTENSO,/)
0025 FORIAT(1H,/,47X,MODELO CILINDRICO RADIAL EXTENSO,/)
0026 FORIAT(1H,/,47X,MODELO LINEAL ESFERICO,/)
0027 FORIAT(1H,/,47X,MODELO CILINDRICO ESFERICO NO EXTENSO,/)
0028 FORIAT(1H,/,47X,MODELO CILINDRICO ESFERICO EXTENSO,/)
0029 READ(1,908) NO
0030 M=1,7
0031 READ(1,901) M,AX,IMAX,MEMAX,IMOD,LMAX
0032 WRITE(3,913)
0033 WRITE(3,905) N,AX,IMAX,NEMAX,IMOD
0034 READ(1,900) PE,PE2,CONV,CI
0035 WRITE(3,906) PE,PE2,CONV,CI
0036 READ(1,903) Q,A,PHI,REND
0037 WRITE(3,911) Q,A,PHI,REND
0038 READ(1,907) TLAM,XLAM
0039 WRITE(3,914) TLAM,XLAM
0040 READ(1,900) H(NE),NE=1,NEMAX

```

175 PORTER : IV 350:1-FD-479 3-6

SANTI

DATE

14/02/74

TIME

13.JU.10

5

FMT

1740

```

0037 WRITE(3,904)
0038 WRITE(3,902) (H(NE),NE=1,NEMAX)
0039 WRITE(3,912)
0040 READ(1,900) (WI(L),L=1,LMAX)
0041 WRITE(3,902) (WI(L),L=1,LMAX)
0042 DO 8 L=1,LMAX
0043 WRITE(3,903) L
0044 READ(1,900) (EXT(NE,L),NE=1,NEMAX)
0045 WRITE(3,902) (EXT(NE,L),NE=1,NEMAX)
0046 WRITE(3,909)
0047 GO TO(1,2,3,4,5,6),IEND
0048 1 INTE=1
0049 IMAX=1
0050 WRITE(3,920)
0051 GO TO 7
0052 2 INTE=1
0053 IMAX=1
0054 WRITE(3,921)
0055 GO TO 7
0056 3 INTE=1
0057 IMAX=1
0058 WRITE(3,922)
0059 GO TO 7
0060 4 INTE=2
0061 WRITE(3,923)
0062 GO TO 7
0063 5 INTE=2
0064 WRITE(3,924)
0065 GO TO 7
0066 6 INTE=2
0067 WRITE(3,925)
0068 7 DTF=0.5/FLDPT(IMAX+INTE-3)
0069 FAC=2.
0070 IF(TLAM.E0.1.) GO TO 12
0071 FAC=1.
0072 DTF=2.*DTF
0073 12 DP=(PE2-PE)/FLDPT(IMAX-1)
0074 DO 11 L=1,LMAX
0075 WRITE(3,907) L

```

```

0077 TE=0.+DTF*FLOAT(I-1)
0078 GO TO(50,60),INTE
0079 CALL VIDAL(MMAX,F)
0080 GO TO 70
0081 CALL SANTI(MMAX,F)
0082 WRITE(3,907) I
0083 WRITE(3,902) (F(M),M=1,MMAX)
0084 DO 20 M=1,MMAX
0085 FFF(M,I,L)=F(M)
0086 IO CONTINUE
0087 WRITE(3,902) Y
0088 YA(L)=Y
0089 IO CONTINUE
0090 DO 30 M=1,MMAX
0091 K=MMAX+1-M
0092 DO 40 I=1,IMAX
0093 R(I)=DMFG(CONV,K,I)*((PE+DP*FLOAT(M-1))
0094 IF(INTE.EQ.1) GO TO 80
0095 CALL OSF(DTF,R,RA,IMAX)
0096 RB(M)=RA(IMAX)
0097 GO TO 30
0098 RB(M)=R(I)*TLAM
0099 IO CONTINUE
0100 CALL OSF(DP,RB,RC,MMAX)
0101 K=MMAX
0102 IF(PEND.FQ.O.) K=5
0103 DO 99 K1=K,MMAX
0104 P=PE+DP*FLOAT(K1-1)
0105 DM=FAC#RC(K1)
0106 BETA=(1.-CONV)*(P**2-1.)/(2.*DM)
0107 99 WRITE(3,910) P,BETA,DM
0108 WRITE(3,913)
0109 STOP
0110 END

```

```

0001 SUBROUTINE SANTI(MMAX,CR)
0002 DIMENSION CR(30),U(20)
0003 COMMON EXT(10,10),H(10),NEMAX,L,PE,DP,TE,AM,O,P,TETA,T,FFF(21,11,1
0004 11),WI(11),CI,INDD,IMAX,I,PE2,PHI,REND,N1,Y,XLAM,TLAM
0005 EXTERNAL FUNT,PARED
0006 DO 20 M=1,MMAX
0007 P=PE2-DP*FLCAT(M-1)
0008 XL=-TE+1.-XLAM-TLAM
0009 XU=1.-TF-XLAM
0010 CALL QG5(XL,XU,FUNT,Y)
0011 IF(I.NE.1) GO TO 2
0012 IF(M.FO.1) GO TO 4
0013 AA=P**2-(PE2*SIN(PHI))**2
0014 IF(AA.LT.0.) GO TO 3
0015 A=PE2*COS(PHI)-SORT(AA)
0016 XUI=ATAN(SORT{(2.*A*P/(PE2**2-(A**2+P**2))**2-1.)})
0017 - GO TO 4
0018 3 XUI=1.570796
0019 4 XLI=0.
0020 IF(M.FO.1) GO TO 1
0021 CALL QG3(XLI,XUI,PARED,Z)
0022 U(M)=Z
0023 CR(M)=Y+Z*REN
0024 GO TO 20
0025 2 IF(M.FO.1) GO TO 1
0026 CR(M)=Y+U(M)*REN
0027 GO TO 20
0028 1 REN=Y*RFEND
0029 XUI=PHI
0030 CALL QG3(XLI,XUI,PARED,Z)
0031 CR(1)=Y+REN*Z
0032 20 CONTINUE
0033 IF(TLAM.EQ.1.) GO TO 5
0034 IF(M.NE.MMAX.AND.I.NE.IMAX) GO TO 5
0035 G=1.
0036 TE=1.-XLAM-TLAM/2.
0037 XL=-TLA/2.
0038 XUI=TLAM/2.
0039 CALL QG5(XL,XU,FUNT,Y)
0040 RETURN

```

```

0001 REAL FUNCTION FUNT(T)
0002 COMMON EXT(10,10),H(10),NEMAX,L,PE,DP,TE,AM,Q,P,TETA,U,FFF(21,11,1
0003 11),W(11),CI,IMDD
0004 EXTERNAL FUNTE
0005 U=T
0006 IF(IMDD,AE,4) GO TO 20
0007 A=SQRT(P**2+Q**2*T)/P
0008 EOI=((P-1.)*A)*EXT(1,L)
0009 E=EOI
0010 IF(NEMAX,EO,1) GO TO 11
0011 DO 40 NF=2,NEMAX
0012 EOI=(H(NF)/H(NF-1))-1.)*A*EXT(NE,L)
0013 E=E+EOI
0014 40 CONTINUE
0015 11 FUNT=Q*1.570796*EXP(-E)/(P**2+T**2)*1./AM
0016 GO TO 30
0017 20 XL1=C.
0018 XU1=3.141593
0019 CALL CG4(XL1,XU1,FUNTE,Y1)
0020 FUNT=Y1
0021 30 RETURN
0022 END

```

```

0001 REAL FUNCTION FUNTE(TETA)
0002 COMMON EXT(10,10),H(10),NEMAX,L,PE,DP,TE,AM,O,P,XETA,T,FFF(21,11,1
0003 11),MI(11),CI,IMOD
0004 EXTERNAL FUNR,
0005 XETA=TETA
0006 IF(I'OP,NE,5) GO TO 20
0007 SIG=ATA\ (SI (TETA)/(P*AM-COS(TETA)))
0008 A=(P*AM)**2+1,+T*T*(O*AM)**2-2.*P*AM*COS(TETA)
0009 B=(P*AM)**2+1,-2.*P*AM*COS(TETA)
0010 EQI=(P*COS(SIG)-SORT(1,-P**2*SIN(SIG)*SIN(SIG)))*EXT(1,L)*SORT(A/B
0011 1)
0012 F=FCI
0013 IF(NEMAX.EQ.1) GO TO 11
0014 DO 40 NE=2,NEMAX
0015 EQI=(SORT(1,-(P*H(NE-1))**2*SIN(SIG)*SIN(SIG))*H(NE)/H(NE-1)-SORT(
0016 1,-(P*H(NE))**2*SIN(SIG)*SIN(SIG)))*EXT(NE,L)*SORT(A/B)
0017 F=FE+EQI
0018 40 CONTINUE
0019 11 FUNTF=EXP(-F)/4*O*A**1/2.
0020 GO TO 30
0021 20 XL2=0.
0022 XU2=1.
0023 CALL OG3(XL2,XU2,FUNR,Y2)
0024 FUNTF=Y2
0025 30 LETURN
0026 END

```

```

0001 REAL FUNCTION FUNR(Y)
0002 COMMON EXT(10,10),H(10),NEMAX,L,PE,DP,TE,AM,O,P,TETA,T,FFF(21,11,1
0003 11),VI(11),CI,IMOD
0004 SIG=ATAN(Y*SIN(TETA)/(P*AM-Y*COS(TETA)))
0005 A=(P*AM)**2+Y*Y+T*(O*AM)**2-2.*P*AM*Y*COS(TETA)
0006 B=(P*AM)**2+Y*Y-2.*P*AM*Y*COS(TETA)
0007 EDI=(P*COS(SIG)-SORT(1.-P**2*SIN(SIG)*SIN(SIG)))*EXT(1,L)*SQRT(A/R
0008 1)
0009 E=EOI
0010 IF(NEMAX.EO.1) GO TO 11
0011 DO 60 NE=2,NEMAX
0012 EOI=(SORT(1.-(P*H(NE-1))**2*SIN(SIG)*SIN(SIG))*H(NE)/H(NE-1)-SQRT(
0013 11.-(P*H(NE))**2*SIN(SIG)*SIN(SIG)))*EXT(NE,L)*SQRT(A/R)
0014 E=F+EOI
0015 60 CONTINUE
0016 11 FUNR=EXP(-E)*Y/A*O*AM
0017 RETURN
0018 END

```



```

0001      SUPROUTINE VIDAL(JMAX,FKU)
0002      DIMENSION FRQ(30)
0003      COMMON EXT(10,10),H(10),NEMAX,L,PE,DP,TE,AM,O,P,TETA,T,FFF(21,11,1
0004      11),MI(11),CI,IMOD,IMAX,I,PE2,PHI,REND,N1,Y
0005      EXTERRAL=IUTP,PAREF
0006      IF IC J=1,JMAX
0007      P=PE2-DP*FLRAT(J-1)
0008      IF(IFOD,E.1) GO TO 21
0009      EOI=(P-1.)*EXT(1,L)
0010      E0=(PF2-P)*EXT(1,L)
0011      EK=(PF2+P-2.*PE)*EXT(1,L)
0012      E=FOI
0013      EI=EC
0014      IF(NEMAX.E0.1) GO TO 5
0015      DO 20 NE=2,NEMAX
0016      EOI=(1.-H(NE))*EXT(NE,L)
0017      E=FF+EOI
0018      20 EK=EK+2.*EOI
0019      5 IF(J.FO.1) GO TO 1
0020      Y=EXP(-E)/P*3.141593/AM
0021      FRQ(J)=Y+REN*(EXP(-EI)+EXP(-FK))*PE2/P
0022      GO TO 10
0023      1 Y=EXP(-E)/P*3.141593/AM
0024      REN=Y*REND
0025      FRQ(1)=Y+REN*(FXP(-EI)+EXP(-FK))
0026      GO TO 10
0027      21 XL=0.
0028      XU=3.141593
0029      CALL OG5(XL,XU,FIJTE,Y)
0030      IF(J.FO.1) GO TO 6
0031      AA=P**2-(PE2*SIN(PHI))**2
0032      IF(AA.LT.0.) GO TO 3
0033      A=PE2*ACOS(PHI)-SORT(AA)
0034      XU=ATAN(SORT((2.*A*P/(PE2**2-(A**2+P**2))**2-1.))
0035      GC TC 4
0036      6 XUJ=PHI
0037      GO TO 4
0038      3 XUJ=1.570796
0039      4 XLI=0.
0040      IF(J.E0.1) GO TO 2

```

```

0040 CALL OG3(XLI,XUI,PARED,Z)
0041 FRQ(J)=Y+REN*Z
0042 GO TO 10
0043 ? REN=Y*REN
0044 CALL OG3(XLI,XUI,PARED,Z)
0045 FRQ(1)=Y+REN*Z
0046 10 CONTINUE
0047 RETURN
0048 END

```

```

0001 REAL FUNCTION FUTE(TETA)
0002 COMMON EXT(10,10),H(10),NEMAX,L,PF,DP,TE,AM,Q,P,XETA,T,FFF(21,11,1
0003 11),MI(11),CI,IMOD
0004 EXTERNAL FUR
0005 XETA=TETA
0006 IF(IMOD.NE.2) GO TO 20
0007 SIG=ATAN(SIN(TETA)/(P**2)-COS(TETA))
0008 FUI=(P*COS(SIG)-SQRT(1.-P**2)*SIN(SIG)*SIN(SIG))*EXT(1,L)
0009 E=EQI
0010 IF(NEMAX.EQ.1) GO TO 50
0011 L=30 I=2,NFMAX
0012 E01=(SQRT(1.-P**2)*SIN(SIG)*SIN(SIG))*H(I)/H(I-1)-SQRT(1.-
0013 1(P**H(I))*2*SIN(SIG)*SIN(SIG))*EXT(I,L)
0014 30 E=E+E01
0015 50 FUTE=EXP(-E)/SQRT(1.+(P*AM)**2-2.*P*AM*COS(TETA))
0016 GO TO 31
0017 20 XL1=0.
0018 XU1=1.
0019 CALL GG4(XL1,XU1,FUR,Y1)
0020 FUTE=Y1
0021 RETURN
0022 END

```

```

0001 REAL FUNCTION FUR(D)
0002 DIMENSION E0I(10)
0003 COMMON EXT(10,10),H(10),NEMAX,L,PE,DP,TE,AM,Q,P,TETA,T,FFF(21,11,1
0004 11),MI(11),CI,IMOD
0005 SIG=ATAN(D*SIN(TETA))/(P*AM-D*CONS(TETA))
0006 E0I(1)=(P*CONS(SIG)-SORT(1.-P**2.*SIN(SIG)*SIN(SIG)))*EXT(1,L)
0007 E=E0I(1)
0008 IF(NEMAX.EQ.1) GO TO 11
0009 DO 40 NE=2,NEMAX
0010 E0I(NE)=((SORT(1.-(P*H(NE-1))**2.*SIN(SIG)*SIN(SIG)))*H(NE)/H(NE-1
0011 1)-SORT(1.-(P*H(NE))**2.*SIN(SIG)*SIN(SIG)))*EXT(NE,L)
0012 40 E=E+E0I(NE)
0013 11 FUR=D*EXP(-E)/SORT(D*D+(P*AM)**2-2.*P*AM*CONS(TETA)*D)**2.
      RETURN
      END

```

```
0001 REAL FUNCTION PARED(UU)
0002 COMMON EXT(10,10),H(10),NEMAX,L,PE,DP,TE,AM,Q,P,TETA,T,FFF(21,11,1
11),WI(11),CI,IMOD,IMAX,N,PE2,PHI,REND
0003 A=SQRT(PE2**2-(P*SIN(UU))**2)-P*COS(UU)
0004 B=2.*P*COS(UU)+A
0005 AH=P*SIN(UU)
0006 EQI=A*EXT(1,L)
0007 AH1=1./H(1)
0008 IF(AH.GT.AH1) GO TO 11
0009 EQ=(B-2.*SQRT(1.-AH**2))*EXT(1,L)
0010 E=EQ
0011 IF(NEMAX.EQ.1) GO TO 3
0012 DO 2 I=2,NEMAX
0013 ABC=1./H(I)-AH
0014 IF(ABC.LT.0.) GO TO 10
0015 -EQ=(SQRT(1.-AH**2)*H(I)-SQRT(1.-AH**2))*EXT(1,L)
1(I,L)
0016 2 E=E+2.*EQ
0017 GO TO 3
0018 10 E=E+2.*(SQRT(1.-AH**2)*H(I)-SQRT(1.-AH**2))*EXT(I,L)
0019 GO TO 3
0020 11 E=B*EXT(1,L)
0021 3 PARED=(EXP(-E)+EXP(-EQI))*1./PHI
0022 RETURN
0023 END
```

8.2 .- PROGRAMA PARA ORDENADOR SEGUN EL METODO DESARROLLADO EN LA SECCION 3.2

El programa está descrito en FORTRAN IV e igual al anterior ha sido ejecutado en el Centro de Cálculo de la Universidad de Barcelona.

Los parámetros de entrada al programa son:

NO = véase el Apéndice 8.1

LMAX = véase el Apéndice 8.1

RN = valor del índice de refracción n

PE2 = véase el Apéndice 8.1

CONV = véase el Apéndice 8.1

CI = véase el Apéndice 8.1

Q = véase el Apéndice 8.1

AM = véase el Apéndice 8.1

H = valor de h_n^{-1}

TLAM = véase el Apéndice 8.1

XLAM = véase el Apéndice 8.1

WI(L) = véase el Apéndice 8.1

EXT (L) = vector correspondiente a $a_{\eta 1, \lambda}$

Para la ejecución del mismo debe incluirse el subprograma

OMEG(X,M,I) = véase el Apéndice 8.1

Los parámetros de salida son:

FFF(M,I,L) = véase el Apéndice 8.1

Y(L) = véase el Apéndice 8.1

P = véase el Apéndice 8.1

BETA = véase el Apéndice 8.1

OM = véase el Apéndice 8.1

```

0001 DIMENSION F(11),R(11),RA(11),RB(11),RC(11)
0002 COMMON EXT(11),L,AM,Q,CI,FF(21,11,11),WI(11),RN,H,P,Y
0003 EXTERNAL QMFG,FUNT
0004 FORMAT(4F20.7)
0005 FORMAT(I5)
0006 FORMAT(1H,/,5F20.7)
0007 FORMAT(1H,56X,'EXT',/)
0008 FORMAT(1H,/,1X,'RN=',E15.7,15X,'PE2=',E15.7,15X,'CONV=',E15.7,15X
0009 1,'CI=',E15.7,/)
0009 FORMAT(1H,/,47X,'PERFIL DE INTENSIDADES')
0010 FORMAT(1H,/,15X,'P=',E15.7,15X,'BETA=',E15.7,15X,'OM=',E15.7)
0011 FORMAT(1H,/,1X,'Q=',E15.7,16X,'AM=',E15.7,16X,'H=',E15.7,/)
0012 FORMAT(1H,57X,'WI',/)
0013 FORMAT(1H1,38X,42(1H*),/)
0014 FORMAT(1H,/,58X,I3,/)
0015 FORMAT(1H, 'TLAM=',E15.7,13X, 'XLAM=',E15.7,/)
0016 READ(1,901) NO
0017 DO 50 N=1,NO
0018 READ(1,901) LMAX
0019 WRITE(3,909)
0020 READ(1,900) RN,PE2,CONV,CI
0021 WRITE(3,904) RN,PE2,CONV,CI
0022 READ(1,900) Q,AM,H
0023 WRITE(3,907) Q,AM,H
0024 READ(1,900) TLAM,XLAM
0025 WRITE(3,911) TLAM,XLAM
0026 READ(1,900) (WI(L),L=1,LMAX)
0027 WRITE(3,908)
0028 WRITE(3,902) (WI(L),L=1,LMAX)
0029 READ(1,900) (EXT(L),L=1,LMAX)
0030 WRITE(3,903)
0031 WRITE(3,902) (FXT(L),L=1,LMAX)
0032 WRITE(3,905)
0033 DTE=0.05
0034 IF(TLAM.LT.1.) DTE=0.1
0035 DP=(PE2-1.)/10.
0036 DO 11 L=1,LMAX
0037 WRITE(3,910) L
0038 DO 10 I=1,11

```

```
0040      DO 20 M=1,11
0041      P=PE2-DP*FLOAT(M-1)
0042      XL=-TF+1.-XLAM-TLAM
0043      XU=1.-TF-XLAM
0044      CALL CG5(XL,XU,FUNT,Y)
0045      FF(M,I,L)=Y
0046      F(M)=Y
0047      WRITE(3,910) I
0048      10 WRITE(3,902) (F(M),M=1,11)
0049      11 CONTINUE
0050      IF(TLAM.FO.1.) GO TO 60
0051      P=1.
0052      TF=1.-XLAM-TLAM/2.
0053      XL=-TLAM/2.
0054      XU=-XL
0055      CALL CG5(XL,XU,FUNT,Y)
0056      AA=1.
0057      60 IF(TLAM.FO.1.) AA=2.
0058      DO 30 M=1,11
0059      K=12-M
0060      DO 40 I=1,11
0061      R(I)=OMEG(CONV,K,I)*(1.+DP*FLOAT(M-1))
0062      CALL OSF(OTF,R,RA,11)
0063      30 RB(M)=RA(11)
0064      CALL OSF(OP,RP,RC,11)
0065      WRITE(3,902) Y
0066      DO 50 J=5,11
0067      OM=RC(J)*AA
0068      P=1.+DP*FLOAT(J-1)
0069      BETA=(1.-CONV)*(P**2-1.)/(2.*OM)
0070      50 WRITE(3,906) P,BETA,OM
0071      WRITE(3,909)
0072      STOP
0073      END
```



```

0001 REAL FUNCTION FUNT(T)
0002 COMMON EXT(11),L,AM,Q,CI,FF(21,11,11),WI(11),RN,H,P,Y
0003 TETA=ARS(ATAN(Q*T/P))
0004 SI=TETA
0005 DO 10 I=1,10
0006 A1=1.-(RN*SIN(SI))**2
0007 IF(A1.LT.0.) SI=ATAN(1./SORT(RN**2-1.))-0.05
0008 A1=SORT(1.-(RN*SIN(SI))**2)
0009 A2=ATAN(RN*SIN(SI)/A1)
0010 SEN=SIN(3.141593+SI-A2)
0011 COF=COS(3.141593+SI-A2)
0012 A3=H*SEN/A1
0013 A4=(P-H)/COS(SI)-H*COF/A1
0014 PHI=ATAN(A3/A4)
0015 FUN=SI+PHI-TETA
0016 IF(ARS(FUN).LT.0.05) GO TO 1
0017 AP=RN**2*SIN(SI)*COS(SI)*H/(A1**3)*SEN+COE*(1.-RN*COS(SI)/A1)*H/A1
0018 BP=(P-H)*SIN(SI)/COS(SI)**2-COE*RN**2*SIN(SI)*COS(SI)*H/(A1**3)+
1 SEN*(1.-RN*COS(SI)/A1)*H/A1
0019 UP=(AP*A4-BP*A3)/(A4**2)
0020 DFUN=1.+UP/(1.+(A3/A4)**2)
0021 SI=SI-FUN/DFUN
0022 10 CONTINUE
0023 WRITE(3,100)
0024 100 FORMAT(1H,/,3RX,'DIVERGENCIA EN LA ITERACION')
0025 1 E=(P-1.)*EXT(L)/COS(SI)
0026 FUNT=Q*1.570796*EXP(-E)/(P**2+T*(Q**2))*1/AM
0027 RETURN
0028 END

```

9. NOMENCLATURA

a = véase figura 3.2

a' = véase figura 3.8

a_h = véase figura 3.8

b = véase figura 3.8

b_i = véase figura 3.4 y ecuaciones (3.47) y (3.50).

C = concentración de una especie cuando es la única considerada.

C_0 = concentración en la entrada del reactor de una especie cuando es la única considerada.

C_i = concentración de la especie i .

$C_{i,0}$ = concentración de la especie i en la entrada del reactor.

D_L = parámetro adimensional; véase ecuación (3.92).

f = véase ecuación (3.52).

h = constante de Planck.

h_i = parámetro adimensional; véase ecuación (3.5).

I_a = intensidad de radiación absorbida.

I_n = véase ecuación (6.17).

I_λ = intensidad de radiación correspondiente a la longitud de onda λ .

$I_{w,\lambda}$ = intensidad de radiación correspondiente a la longitud de onda λ en la pared interna del fotorreactor.

$(I_{w,\lambda})_n$ = intensidad de radiación correspondiente a la longitud de onda λ en la superficie de radio R_n ; véase ecuación (3.2).

I = intensidad de radiación.

i = ángulo de incidencia; véase figura (3.6)

k = constante de velocidad de reacción.

- l_1 = véase figura (3.9).
 l_2 = véase figura (3.9).
 L = longitud del reactor.
 L_a = parámetro adimensional; véase ecuación (3.92).
 LL = longitud de la lámpara.
 m = parámetro adimensional; véase ecuación (3.14).
 n = índice de refracción.
 OM = parámetro adimensional función de la cinética global; véase ecuación (6.3).
 P = coordenada radial adimensional; véase ecuación (3.5).
 Q = parámetro adimensional; véase ecuación (3.37).
 q = caudal de entrada al reactor.
 r = coordenada cilíndrica radial.
 r_L = radio de la lámpara.
 R_0 = radio externo del fotorreactor anular.
 R_1 = radio interno del fotorreactor anular.
 R_i = radio externo del filtro de radiación i .
 $S_{A,\lambda}$ = energía emitida por unidad de superficie lateral de la lámpara correspondiente a la longitud de onda λ .
 $S_{L,\lambda}$ = energía emitida por unidad de longitud de la lámpara correspondiente a la longitud de onda λ .
 $S_{P,\lambda}$ = energía emitida por un punto de la lámpara correspondiente a la longitud de onda λ .
 $S_{V,\lambda}$ = energía emitida por unidad de volumen de la lámpara correspondiente a la longitud de onda λ .
 $(S_{A,\lambda})_w$ = energía emitida por unidad de superficie por la pantalla reflectante externa al fotorreactor correspondiente a la longitud de onda λ .
 T = coordenada axial adimensional; véase ecuación (3.37).
 U = parámetro adimensional; véase ecuación (6.13).

- U_{λ} = parámetro adimensional; véase ecuación (3.10)
 V = volumen del reactor.
 x = camino óptico; véase ecuación (2.5).
 x_i = camino óptico recorrida a través de la especie i ; véase ecuación (3.4).
 y = véase figura (3.3).
 W = energía luminosa emitida por la lámpara por unidad de tiempo
 W_{λ} = energía luminosa emitida por la lámpara por unidad de tiempo correspondiente a la longitud de onda λ .
 z'' = véase figura (2.13).
 α'' = rendimiento reflector de la pared externa del reactor; véase ecuación (3.76).
 β = parámetro adimensional función del tiempo de residencia; véase ecuación (3.105).
 γ = véase figura (3.6).
 ϵ = coeficiente de extinción molar.
 $\epsilon_{i,\lambda}$ = coeficiente de extinción molar de la especie i correspondiente a la longitud de onda λ .
 $\eta_{i,\lambda}$ = parámetro adimensional producto de la absorbancia por el radio; véase ecuación (3.8).
 θ = coordenada cilíndrica angular.
 $\bar{\theta}$ = mitad del ángulo de emisión por reflexión en la pared externa del fotoreactor.
 θ_r = tiempo de residencia.
 χ = parámetro adimensional; véase ecuación (3.37).
 λ = longitud de onda.
 μ = absorbancia.
 μ_{λ} = absorbancia correspondiente a la longitud de onda λ .
 $\mu_{i,\lambda}$ = absorbancia para la especie i correspondiente a la longitud de onda λ .
 ν = frecuencia.

ξ = véase figura (3.2) y ecuación (3.18).

ξ' = véase figura (3.8).

ρ = velocidad de desaparición de una especie cuando es la única considerada; véase ecuación (3.94).

$\bar{\rho}$ = velocidad media de desaparición de una especie cuando es la única considerada; véase ecuación (3.97)

ρ_i = velocidad de reacción referida a la especie i ; véanse ecuaciones (2.6) y (2.7).

σ_λ = intensidad de radiación adimensional; véase ecuación (3.12).

$(\sigma_\lambda'')_n$ = intensidad de radiación adimensional; véase ecuación (3.5).

τ = parámetro adimensional; véase ecuación (3.32).

ϕ = rendimiento cuántico.

ϕ_λ = rendimiento cuántico correspondiente a la longitud de onda λ .

ψ = conversión adimensional; véase ecuación (3.95).

Ω = velocidad de reacción adimensional; véase ecuación (3.100).

$\bar{\Omega}$ = velocidad media de reacción adimensional; véase ecuación (3.101).

10. BIBLIOGRAFIA

- 1 .- Calvert, J.G. y Pitts, J.N.; "Photochemistry", Wiley, Nueva York (1967)
- 2 .- Kirk-Othmer; "Encyclopedia of Chemical Technology", 2ª Ed. , Vol 15, Wiley, Nueva York (1968)
- 3 .- Ellis, C., Wells, H. y Heyroth, F.; "Chemical action of ultra-violet rays", Reinhold Publishing Corp., Nueva York (1941)
- 4 .- Doede, C.M. y Walker, C.A.; Chem. Eng., 62,159 (1955)
- 5 .- Marcus, R.J. y Wohlers, H.C.; Ind. Eng. Chem., 51,13,35 (1959)
- 6 .- Marcus, R.J. y Wohlers, H.C.; Ind. Eng. Chem., 52,337 (1960)
- 7 .- Marcus, R.J. y Wohlers, H.C.; Ind. Eng. Chem., 52,825 (1960)
- 8 .- Papp, C.A.; Ind. Eng. Chem., 55,48 (1963)
- 9 .- Guarderer, G.J. y Kadlec, R.H.; A.I.Ch.E. Journal, 20,(1),141 (1974)
- 10 .- Cassano, A.E., Silverston, P.L. y Smith, J.M.; Ind. Eng. Chem. 59,(1),18 (1967)
- 11 .- Harano, Y. y Matsuura, T.; Internat. Chem. Eng., 12,(1),131 (1972)
- 12 .- Bamford, G.H. y Tipper, C.F.H.; "Comprehensive Chemical Kinetics", Ed. Elsevier, Amsterdam (1969)
- 13 .- Melville, H. y Gowerlock, B.G.; "Experimental Methods in Gas Reactions", 2ª Ed., MacMillan, Londres (1964)
- 14 .- Petruj, J., Sedlar, J., Parizek, M. y Pac, J.; Journal of Photochemistry, 2,393 (1973)
- 15 .- Harris, P.R., Hawley, M.C. y Chetrick, M.H.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 9,(4),540 (1970)
- 16 .- Esplugas, S.; "Reactores Tubulares Fotoquímicos: Puesta en Marcha y Análisis del Modelo Matemático", trabajo tesina

Universidad de Barcelona (1972)

- 17 .- Vives, J.; "Descomposición Fotoquímica de Persulfatos en un Fotorreactor Elíptico", trabajo tesina, Universidad de Barcelona (1973)
- 18 .- Vall, F.; "Contribución al Estudio de los Fotorreactores y de sus Posibilidades Químico Industriales," tesis, Universidad de Barcelona (1973)
- 19 .- Gaertner, R.F. y Kent, J.A.; Ind. Eng. Chem., 50,(9),1223 (1958)
- 20 .- Anderson, W.T.; Ind. Eng. Chem., 39,(7),844 (1947)
- 21 .- Krautz, E.; Abhandl. Braunsdgweig. Wiss. Ges., 4,5 (1954)
- 22 .- Sandru, D. y Smith, J.M.; A.I.Ch.E. Journal, 19,(3),558 (1973)
- 23 .- Marcus, J.R., Kent, J.A. y Schenck, G.O.; Ind. Eng. Chem. 54,(8),20 (1962)
- 24 .- Klink, A., Lago, J. y Paul, E.; Chem. Eng. Progress, 68,(6) 81 (1972)
- 25 .- Isaacson, W.B. y Ting, S.T.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 9,(1) 171 (1970)
- 26 .- Harmer, D.E. y Ballantine, D.S.; Chem. Eng., 98 (1971)
- 27 .- Culliman, H.T., Rambia, H., Yang, J.Y. y Thomas, C.C.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 9,(2),222 (1970)
- 28 .- Albertson, B.; "Photochemical Processes" , Noyes Development Corp., Park Ridge, Nueva Jersey, (1969)
- 29 .- Vul'fson, K.S.; Russian Journal of Physical Chemistry, 39,(6) 816 (1965)
- 30 .- Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N.; "Fenómenos de Transporte", Ed. Reverté, Barcelona (1964)
- 31 .- Cassano, A.E.; Rev. Fotad. Ing. Quim. Sta. Fé (Argentina), 37,447 (1968)
- 32 .- Bowen, E.J.; "The Chemicals Aspects of Light", 2ª Ed., Oxford University Press, Oxford (1946)

- 33 .- Harano, Y. y Smith, J.M.; A.I.Ch.E. Journal, 14,(4),584
(1968)
- 34 .- Schecter, R.S. y Wissler, E.H.; Appl. Sci. Res., Section A,
Vol 9,334 (1961)
- 35 .- Hill, F.B. y Reiss, N.; A.I.Ch.E. Journal, 14,(5),798 (1968)
- 36 .- Hill, F.B. y Felder, R.M.; A.I.Ch.E. Journal, 11,(5),873
(1965)
- 37 .- Dolan, W.J. y Dranoff, J.S.; A.I.Ch.E. Journal, 11,(6),1000
(1965)
- 38 .- Williams, J.A. y Ragonese, F.P.; Chemical Engineering Science,
25,1751 (1970)
- 39 .- Ragonese, F.P. y Williams, J.A.; A.I.Ch.E. Journal, 17,(6),
1352 (1971)
- 40 .- Costa, J. y Vall, F.; Químicas e Industria, 18,(11),11 (1972)
- 41 .- Felder, R.M. y Hill, F.B.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 9,(3),
360 (1970)
- 42 .- Hill, F.B. y Reiss, N.; The Canadian Journal of Chemical
Engineering, 46, 124 (1968)
- 43 .- Jacob, S.M. y Dranoff, J.S.; A.I.Ch.E. Journal 15,(1),141
(1969)
- 44 .- Matsuura, T. y Smith, J.M.; A.I.Ch.E. Journal, 16,(2),321
(1970)
- 45 .- Zolner III, W.J. y Williams, J.A.; A.I.Ch.E. Journal, 17,(2),
502 (1971)
- 46 .- Zolner III, W.J. y Williams, J.A.; A.I.Ch.E. Journal, 18,(6),
1189 (1972)
- 47 .- Hancil, V., Schorr, V. y Smith, J.M.; A.I.Ch.E. Journal, 18,
(1),43 (1972)
- 48 .- Williams, J.A.; A.I.Ch.E. Journal, 18,(3),643 (1972)

- 49 .- Cerdá, J., Irazoqui, H.A. y Cassano, A.E.; A.I.Ch.E. Journal, 19,(5),963 (1973)
- 50 .- Arri, L.E., Aran, A.R. y Cassano, A.E.; Rev. Fctad. Ing. Quim. Sta. Fé (Argentina), 39,411 (1970)
- 51 .- Felder, R.M.; Chem. Eng. Progr. Symposium Series, 64,(68),13, (1966)
- 52 .- Würz, O.; Chem. Ing. Techn., 45,(21),1256 (1973)
- 53 .- Shendalman, L.H. y Hill, F.B.; Chem. Eng. Science, 24,909 (1969)
- 54 .- Axtmann, R.C. y Mahoney, J.A.; The Chemical Engineering Journal, 3,156 (1972)
- 55 .- Akehata, T. y Shirai, T.; Journal of Chemical Engineering of Japan, 5,(4),385 (1972)
- 56 .- Harris, P.R. y Dranoff, J.S.; A.I.Ch.E. Journal, 11,(3),497 (1965)
- 57 .- Harmer, D.E. y Wilkinson, B.W.; Chem. Eng. Progr. Symposium Series, 64,(83),111 (1966)
- 58 .- Jacob, S.M. y Dranoff, J.S.; Chem. Eng. Progr. Symposium Series, 64,(89)54 (1968)
- 59 .- Jacob, S.M. y Dranoff, J.S.; Chem. Eng. Progr. Symposium Series, 62,(68),47 (1969)
- 60 .- Jacob, S.M. y Dranoff, J.S.; A.I.Ch.E. Journal, 16,(3),359 (1960)
- 61 .- Irazoqui, H.A., Cerdá, J. y Cassano, A.E.; Rev. Fctad. Ing. Quim. Sta. Fé (Argentina), 39,373 (1970)
- 62 .- Irazoqui, H.A., Cerdá, J. y Cassano, A.E.; Rev. Fctad. Ing. Quim. Sta. Fé (Argentina), 39,395 (1970)
- 63 .- Irazoqui, H.A., Cerdá, J. y Cassano, A.E.; A.I.Ch.E. Journal, 19,(3),460 (1973)
- 64 .- Hirschkind, W.; Ind. Eng. Chem., 41,(12),27-49 (1949)

- 65 .- Cassano, A.E.; Rev. Fctad. Ing. Quim. Sta. FÉ (Argentina),
38,81 (1969)
- 66 .- Cassano, A.E.; Rev. Fctad. Ing. Quim. Sta. FÉ (Argentina),
38,107 (1969)
- 67 .- Cassano, A.E.; Rev. Fctad. Ing. Quim. Sta. FÉ (Argentina),
38,503 (1969)
- 68 .- Boval, B. y Smith, J.M.; A.I.Ch.E. Journal, 16,(4),553 (1970)
- 69 .- Cassano, A.E. y Smith, J.M.; A.I.Ch.E. Journal, 12,(6),1124
(1966)
- 70 .- Cassano, A.E. y Smith, J.M.; A.I.Ch.E. Journal, 13,(5),915
(1967)
- 71 .- Hutson, T. y Logan, R.S.; Chem. Eng. Progr., 68,(5),76 (1972)
- 72 .- Governale, L.T. y Clarke, J.T.; Chem. Eng. Progress, 52,(7),
281 (1956)
- 73 .- --; Chemical Engineering, 338, October (1954)
- 74 .- Yang, J.Y., Thomas, C.C. y Culliman, H.T.; Ind. Eng. Chem.
Process Des. Develop., 9,(2),214 (1970)
- 75 .- Hall, H.E. y Stevens, J.E.; Ind. Eng. Chem., 41,(9),1814
(1949)
- 76 .- Evans, R.L. y Neligan, R.E.; Ind. Eng. Chem., 52,(5),379
(1960)
- 77 .- Huff, J.E. y Walker, C.A.; A.I.Ch.E. Journal, 8,(2),193
(1962)
- 78 .- Vaughan, E.W. y Rust, F.F.; J. Org. Chem., 7,472 (1972)
- 79 .- Jones, S.O. y Reid, E.E.; J. Am. Chem. Soc., 60,2452 (1938)
- 80 .- Meissner, M. y Thompson, H.W.; Trans. Far. Soc., 34,1238
(1938)
- 81 .- Rosengren, K.J.; Acta Chemica Scandinavia, 16,1418 (1962)
- 82 .- Bridges, L., Hemphill, G.L. y White, J.M.; The Journal of
Physical Chemistry, 76,(19),2668 (1972)

- 83 .- Steer, R.P. y Knight, A.R.; Canadian Journal of Chemistry, 47,1335 (1969)
- 84 .- Vaughan, W.E., Rust, F.F. y Evans, T.W.; J. Org. Chem., 7, 477 (1942)
- 85 .- Rust, F.F. y Vaughan, W.E.; J. Org. Chem., 7,491 (1942)
- 86 .- Mayo, F.R. y Walling, C.; Chem. Rev., 27,351 (1940)
- 87 .- Arnold, D.R. y Mayo, P.; Chem. Techn., 615, October (1971)
- 88 .- --; Chem. Eng. News, August 31, (1970), p. 12
- 89 .- Yenin, L. y Hill, F.B.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 8,(2),210, (1969)
- 90 .- Kukacka, L.E. y Steinberg, M.; Chem. Eng. Progress Symposium Series, 62,(62),69 (1966)
- 91 .- Formenti, M., Juillet, F., Meriendeau, P. y Teichner, S.J.; Chem. Tech., 680 (1971)
- 92 .- Slawinski, J.; Internat. Chem. Eng., 6,(1),160 (1966)
- 93 .- Glasson, W.A. y Tuesday, C.S.; Environmental Science and Technology, 4,(11),916 (1970)
- 94 .- Leighton, P.A.; "Photochemistry of Air Pollution", Academic Press, Nueva York (1961)
- 95 .- Spedding, D.J.; "Air Pollution", Clarendon Press, Oxford (1974)
- 96 .- Katz, M.; Canadian Journal of Chemical Engineering, 48,3 (1970)
- 97 .- Reynolds, S.D., Roth, P.M. y Seinfeld, J.H.; Atmospheric Environment, 7,1033 (1973)
- 98 .- Matsuura, T. y Smith, J.M.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 9,(2), 252 (1970)
- 99 .- Matsuura, T. y Smith, J.M.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 10,(3), 316 (1971)
- 100 .- Matsuura, T. y Smith, J.M.; A.I.Ch.E. Journal, 16,(6),1034 (1970)

- 101 .- Cha, C.Y. y Smith, J.M.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 11,(3),461 (1972)
- 102 .- Cassano, A.E., Matsuura, T. Y Smith, J.M.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7,(4),655 (1968)
- 103 .- Matsuura, T., Cassano, A.E. y Smith, J.M.; *A.I.Ch.E. Journal*, 15,(4),495 (1969)
- 104 .- Daniels, F.; *J. Phys. Chem.*, 42,701 (1938)
- 105 .- Shirotzuka, T. y Nishiumi, H.; *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 6,(2),178 (1973)
- 106 .- Cassano, A.E.; *Rev. Fctad. Ing. Quim. Sta. FÉ (Argentina)*, 37,469 (1968)
- 107 .- Leighton, W.G. y Forbes, G.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 52,3139 (1930)
- 108 .- Bracket, F.P. y Forbes, G.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 55,4459 (1933)
- 109 .- Pitts, J.N., Margerum, J.D., Taylor, R.P. y Brim, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 77,5499 (1955)
- 110 .- Porter, K. y Volman, D.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 84,2011 (1962)
- 111 .- Ibarra, M. y Smith, J.M.; *A.I.Ch.E. Journal*, 20,(2),404 (1974)
- 112 .- Thyrión, F.C.; *J. Chem. Educ.*, 48,(11),766 (1971)
- 113 .- Daniels, F.; *J. Phys. Chem.*, 42,713 (1938)
- 114 .- Ruzá, L.O., Zabik, M.J. y Schultz, R.D.; *J. Agr. Food Chem.*, 22,(2),199 (1974)
- 115 .- Gilbert, A.; "Annual Reports on the Progress of Chemistry". Section B. Organic Chemistry, 69,(9),315 (1972)
- 116 .- Culliman, H.T., Rhambia, H., Yang, J.Y. y Thomas, C.C.; *Ind. Eng. Chem. Prpcess Des. Develop.*, 9,(2),222 (1970)
- 117 .- Harmer, D.E. y Ballantine, D.S.; *Chem. Eng.*, 91 (1971)
- 118 .- Costa, J., Esplugas, S. y Parejo, G.; "Reactores Fotoquímicos", V Convención Nacional de la Industria Química, Barcelona (1975); *Ingeniería Química*, 71,37 (1975)

- 119 .- Billmeyer, F.W.; "Textbook of Polimer Science", 2ª Ed., Wiley, Nueva York (1971)
- 120 .- Ashmore, P.G.; "Photochemistry and Reaction Kinetics", University Press, Cambridge (1967)
- 121 .- Balzani, V. y Carassiti, V.; "Photochemistry of Coordination Compounds", Academic Press, Londres (1970)
- 122 .- Burrows, H.D. y Kemp, T.J.; Chemical Society Reviews, 13, (2), 139 (1974)
- 123 .- Volman, D.H. y Seed. J.R.; J. Am. Chem. Soc., 86,5095 (1964)
- 124 .- Pitzer, E.C., Gordon, N.E. y Wilson, D.A.; J. Am. Chem. Soc., 58,67 (1936)
- 125 .- Allmand, A.J. y Reeve, L.; J. Am. Chem. Soc., 2852 (1926)
- 126 .- Adams, G.E. y Hart, E.J.; J. Am. Chem. Soc., 84,3994 (1962)
- 127 .- Quellet, C.; Helv. Chim. Acta, 14,936 (1931)
- 128 .- Huebert, B.J.; J. Chem. Educ., 51,(10),644 (1974)
- 129 .- Märkl, H. y Votmeyer, D.; Chemie Ingenieur Technick, 47,(1), 31 (1975)
- 130 .- Tiao, G.C., Box, G.E.P. y Hamming, W.J.; Journal of de Air Pollution Control Association, 25,(3),260 (1975)