



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**“MODELADO MATEMÁTICO Y SIMULACIÓN DE UN
REACTOR FOTOCATALÍTICO PARA LA OXIDACIÓN
SELECTIVA DE ALCOHOL BENCÍLICO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA

I.Q. OSCAR ALVARADO ROLON

DIRIGIDO POR:

DR. ARMANDO RAMÍREZ SERRANO

DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL

DRA. RUBÍ ROMERO ROMERO

TOLUCA, MÉXICO

Noviembre de 2014.



Nomenclatura

C_{AB}	Concentración de reactivo	M
$C_{\varepsilon 1}$	Constantes del modelo de flujo turbulento	Adimensional
$C_{\varepsilon 2}$	Constantes del modelo de flujo turbulento	Adimensional
C_{μ}	Constantes del modelo de flujo turbulento	Adimensional
F_i	Fuerzas interfaciales	N
H	Constante de Plank	J s
$I_{r,z}$	Intensidad de la radiación	Einsteins/s m ²
I_{λ}	Intensidad de radiación espectral	Einsteins/s.m ³ sr
K_{ap}	Constante aparente de reacción	1/hr
K_j	Constante de adsorción en modelo L_H	m ³ /mol
S_1	Emisión de la radiación de la lámpara	Einsteins/s m
k_j	Constante cinética en modelo L_H	1/s
m_{gl}	Velocidad de transporte de masa desde la fase gas hacia la fase líquida	Kg/hr
N_A	Número de Avogadro	Mol ⁻¹
r_A	Velocidad de reacción	M/hr
r_l	Radio de la lámpara	m
u_g	Velocidad de la fase gas	m/hr
C_{μ}	Constante de ajuste en el modelo de flujo turbulento	Adimensional
E_{bg}	Energía del ancho de banda del catalizador	eV
G	Flujo de radiación incidente	Einstein/s
G	Flujo de radiación	Einstein/s
G	Aceleración de la gravedad	m/s ²
g_a, g_c	Fluxes de radiación superior e inferior respectivamente	Einstein/s
g_b	Flux de radiación debido a la retro dispersión	Einstein/s
H	Longitud del reactor	m
K	Energía cinética turbulenta	N
L	Longitud de la lámpara	m
LVRPA	Velocidad volumétrica de absorción de fotones	Einsteins/s m ³
P	Presión	Pa
P_a, P_c	Probabilidad de radiación hacia arriba y hacia abajo respectivamente	adimensional
p_b	Probabilidad de radiación hacia atrás	adimensional
p_f	Probabilidad de radiación hacia adelante	adimensional
R	Coordenada radial	m
T	tiempo	hr
u'	Velocidad en eje x	m/s
V	Volumen	m ³
v'	Velocidad en eje y	m/s
W	Potencia de la Lámpara	watts
w'	Velocidad en eje z	m/s
x,y, z	Ejes coordenados	
E	Velocidad de disipación de la energía cinética turbulenta	N/s

R	Radio exterior	m
V	Velocidad turbulenta promedio	m/s
g	Factor asimétrico	adimensional
$p(\Omega \rightarrow, \Omega')$	Función de fase	

Letras griegas

α_i	Fracción de volumen de las burbujas	
θ_0	Ángulo formado por la radiación incidente y la radiación dispersada	rad
$\rho'\theta_0$	Reflectividad especular direccional	
σ_k	Constantes del modelo de flujo turbulento	
σ_ε	Constantes del modelo de flujo turbulento	
ω_{corr}	Parámetro del modelo de seis flujos	adimensional
B	Coefficiente de extinción	1/m
Δ	Espesor del anulo	m
η_t	Viscosidad cinemática	Pa s
K	Coefficiente de absorción	1/m
Λ	Longitud de onda	m
M	Dirección del coseno	adimensional
Σ	Coefficiente de dispersión	1/m
Ω	Dispersión de albedo	adimensional
Ω	Angulo solido	Sr
γ	Parámetro del modelo de seis flujos	Adimensional
μ	Viscosidad dinámica	Pa s
ρ	Densidad	Kg/m ³
τ	Espesor óptico aparente	adimensional

Acrónimos

BC	Banda de conducción de alta energía
BV	Banda de valencia de baja energía
$L-H$	Modelo de Langmuir Hinshelwood
$LSSE$	Modelo de fuente de emisión esférica lineal
RTE	Ecuación de transferencia de la radiación
SFM	Modelo de seis flujos
TFM	Modelo de dos flujos
UV	Radiación ultravioleta

Índice general:

	Página
Resumen	1
Abstract.....	2
Capítulo 1. Protocolo de Tesis.....	4
1.1. Introducción.....	4
1.2. Antecedentes.....	5
1.2.1. El proceso fotocatalítico	5
1.2.2. Aplicaciones de la fotocatálisis.....	7
1.2.3. Factores que intervienen en la fotocatálisis	8
1.2.4. Modelado y simulación de reactores fotocatalíticos	13
1.2.5. Modelo de la emisión de la radiación	18
1.2.6. Modelos de absorción y dispersión de la radiación	20
<i>Método de Montecarlo</i>	21
<i>Modelo de Dos Flujos (TFM)</i>	22
<i>Modelo de Cuatro Flujos en coordenadas cilíndricas</i>	24
1.2.7. Modelo hidrodinámico.....	25
1.2.8. Modelo cinético	26
1.2.9. Efecto de la transferencia de masa sobre la velocidad de reacción	27
1.2.10. Intensificación de Procesos.....	31
1.2.11. Comsol Multiphysics	32
1.3. Planteamiento del problema	33
1.4. Justificación	34
1.5. Hipótesis	34
1.6. Objetivo General.....	34
1.7. Objetivos específicos.....	34
Capítulo 2. Metodología.....	36
2.1. Dispositivos	36
2.2. Método de Montecarlo.....	39

2.3.	Cálculo de probabilidades de dispersión.....	41
2.4.	Modelos de Dos y de Seis Flujos.....	42
2.5.	Modelo de Cuatro Flujos en coordenadas cilíndricas	44
3.1.	Modelo Hidrodinámico.....	48
3.2.	Modelo cinético	50
3.3.	Ecuación de diseño para un reactor fotocatalítico en estado no estacionario	57
Capítulo 3. Resultados.....		61
3.1.	Modelo de emisión.....	61
3.2.	Probabilidades de dispersión	62
3.3.	Modelo de absorción y dispersión de fotones.....	63
3.4.	Modelo cinético	66
3.5.	Efecto de la carga de catalizador	67
3.7.	Efecto de la Potencia de la lámpara	71
3.8.	Efecto de las dimensiones del reactor.....	72
4.	Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones	77
4.1.	Conclusiones	77
4.2.	Recomendaciones y trabajo futuro	78
Referencias bibliográficas		79
Anexo I. Principios del Método de elemento Finito.....		83
Anexo II. Artículo de Investigación		85

Índice de Figuras

Figura	Página
1. Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula de catalizador (Franco,2006)	6
2. Velocidad de reacción en función de la concentración de catalizador (De Lasa,2005)	9
3. Configuraciones de reactores fotocatalíticos con catalizador en suspensión a) reactor anular, b) reactor de flujo ascendente, c) reactor de borde inducido, d) reactor cilíndrico con lámparas múltiples, e) reactor cilíndrico con catalizador soportado sobre las paredes. (De Lasa, 2005).....	12
4. Proceso de modelado y simulación	14
5. Función de fase de H – G para $g = 0$ (línea solida), $g = -0.5$ (línea cortada) $g = +0.5$ (línea punteada) (Moreira, 2011)	18
6. Geometría del reactor fotocatalítico (Li Puma, 2005).....	19
7. Representación gráfica de las trayectorias de los eventos de dispersión y absorción de los fotones (Moreira 2011)	22
8. Direcciones de los fotones dispersados en el Modelo de dos flujos.....	23
9. Direcciones de los fotones dispersados en el Modelo de seis flujos	23
10. Representación del elemento diferencial de volumen y las direcciones de los fotones dispersados en el modelo de cuatro flujos en coordenadas cilíndricas.....	24
11. Módulos contenidos en Comsol Multiphysics 4.3®	32
12. Reactor fotocatalítico empleado en Investigaciones de Moreira (Moreira 2011)	36
13. Reactor fotocatalítico empleado y elementos auxiliares: 1. Termómetro; 2. Lámpara UV; 3. Reactor; 4. Condensador; 5-7. Tuberías de agua de enfriamiento; 6. Bomba; 8. Baño de agua; 9. Distribuidor de gas; 10. Agitador magnético; 11. Plancha de calentamiento; 12. Tubería del Compresor (Hurtado, 2010).....	37
14. Diagrama de Flujo para el método de Montecarlo	41
15. Posiciones entre dos eventos y ángulo de dispersión	42
16. Límites para determinar direcciones de dispersión	42

17. Geometría del reactor y nomenclatura empleada en los Métodos de Dos y Seis Flujos	43
18. Malla para realizar Métodos de Dos y Seis Flujos (Li Puma 2007).....	43
19. Representación del elemento diferencial de volumen y las direcciones de los fotones dispersados en el modelo de cuatro flujos en coordenadas cilíndricas.....	44
20. Representación gráfica del reactor fotocatalítico y geometría empleada en Comsol Multiphysics®	47
21. Condiciones de frontera empleadas para el modelo de radiación	48
22. Condiciones frontera para modelo hidrodinámico	49
23. Prueba para una cinética de orden cero con respecto a la concentración	51
24. Prueba para una cinética de primer orden con respecto a la conversión	52
25. Prueba para una cinética de segundo orden con respecto a la conversión	53
26. Prueba para ecuación cinética del tipo Langmuir–Hinshelwood, (ecuación 93)	55
27. Ajuste para obtener la dependencia de k_{ap} con la LVRPA	57
28. Analogía de un reactor fotocatalítico por un sistema de reactores en paralelo con recirculación	58
29. Perfiles del modelo de emisión.....	62
30. Probabilidad de dispersión para diferentes catalizadores en función de la concentración de catalizador	63
31. Perfiles de LVRPA radial a diferentes concentraciones de catalizador para el Catalizador de TiO_2 Anatasa	64
32. Perfiles de LVRPA radial a diferentes concentraciones de catalizador para el Catalizador de TiO_2 DP 25	64
33. Perfiles de LVRPA radial a diferentes concentraciones de catalizador para el Catalizador de $LiVMoO_6$	65
34. Perfiles radiales de LVRPA a diferentes concentraciones de catalizador.	66
35. Comparación datos de concentración – tiempo experimentales contra modelo propuesto	67
36. Comparación de las regiones donde son excitadas efectivamente las partículas de catalizador de TiO_2 Anatasa	68

37. Valores de LVRPA en función de la carga de catalizador y determinación de cantidad optima	68
38. Efecto de carga de catalizador	69
39. Perfil de velocidad debida a la agitación a diferentes valores de relación L/δ , manteniendo constante la altura del reactor	70
40. Perfiles de velocidad axial a diferentes valores de la relación L/δ	70
41. Perfiles de velocidad axial a diferentes valores de velocidad angular del agitador .	71
42. Efecto de potencia de la lámpara	72
43. Efecto del radio del reactor, manteniendo constante $L=0.2m$	73
44. Efecto de las dimensiones, manteniendo constante $r=0.025m$	73
45. Perfiles de Velocidad a diferentes valores de L/ δ como función de la altura del reactor.	74

Índice de Tablas

Tabla	Página
1. Datos de Dispositivo empleado por Moreira [Moreira, 2011]	37
2. Datos de dispositivo empleado por Hurtado [Hurtado, 2010].....	38
3. Concentración de reactivo C_{AB} (M).....	50
4. Constantes cinéticas de primer orden y valores de LVRPA a diferentes cargas de catalizador.....	56
5. Modelo de Emisión.....	62
6. Modelo de Cuatro Flujos en Coordenadas cilíndricas.....	63
7. Modelo Cinético	66
8. Modelo Hidrodinámico	69

Resumen

La fotocatalisis es un proceso que se basa en la absorción de la energía radiante visible o ultravioleta por un fotocatalizador, el cual promueve la reacción de fotooxidación. Esta tecnología se emplea para producir aldehídos a partir de sus correspondientes alcoholes, entre otras aplicaciones. Factores como la geometría, la distribución de la luz, tipo de flujo, entre otros, influyen sobre el rendimiento final de la reacción fotocatalítica. Este proyecto de investigación tuvo como objetivo principal el estudio, modelado y simulación de un reactor fotocatalítico por lotes para la oxidación selectiva del alcohol bencílico, mediante los software comerciales Comsol Multiphysics 4.3 ® y Matlab R2013a®. El modelo matemático establecido para simular el comportamiento del reactor fotocatalítico, comprende a su vez los siguientes sub-modelos: a) Emisión de la radiación; b) Absorción y dispersión de la radiación; c) Modelo hidrodinámico; d) Cinética de reacción heterogénea; e) Ecuación de diseño del reactor fotocatalítico en estado no estacionario. Estos modelos están constituidos por sistemas de ecuaciones diferenciales parciales y expresiones algebraicas. Así mismo, se establecieron las condiciones de frontera pertinentes y las consideraciones que permiten la resolución de los sub-modelos. Es importante resaltar que en este trabajo se propuso un modelo de absorción y dispersión de la radiación en coordenadas cilíndricas, denominado “Modelo de Cuatro Flujos de la radiación”, el cual consiste en un sistema de ecuaciones diferenciales que permiten predecir la velocidad de reacción local de absorción de fotones, LVRPA, por sus siglas en inglés. Se demostró que este modelo provee datos consistentes con los obtenidos mediante otros métodos como el de Montecarlo y el Modelo de Seis Flujos. Posteriormente se obtuvo una ecuación cinética que permite establecer la dependencia de la velocidad de reacción con la LVRPA. Se determinó que la velocidad de reacción depende de la LVRPA dentro del reactor, la cual varía en el volumen de reacción, ya que existen zonas oscuras en donde la radiación no logra excitar a las partículas de catalizador. Por este motivo fue necesario establecer una ecuación de diseño que considerara las variaciones de velocidad de reacción dentro del reactor. Los programas elaborados para resolver el modelo obtenido se emplearon para predecir la cantidad óptima de catalizador, el efecto que tienen sobre la conversión la potencia de la lámpara, la carga de catalizador, y las dimensiones del reactor.

Abstract

The photocatalytic processes are based in the direct or indirect absorption of radiant light UV or visible by a photocatalyst, which promotes reactions of photooxidation. This technology can be employed to produce aldehydes and other fine products from their corresponding alcohols among other many applications. Factors as geometry, light distribution, flow regime, loading catalyst, power of the lamp, among many other factors have impact on the performance of the photocatalytic reactor. This thesis is focused by studying, simulation, and modeling of a batch photocatalytic reactor for selective oxidation of benzyl alcohol, employing commercial software Comsol Multiphysics® and Matlab R213a®, for simulating the effect generated by vary several facts on the conversion. The proposed mathematic model for simulating the behavior of photocatalytic reactor is composed by various sub models: a) Radiation emission model, b) radiation absorption-scattering model, c) hydrodynamic model, d) model heterogeneous reaction kinetics and e) equations design of batch reactor. These submodels were obtained from a set of partial differentials equations and algebraic relations and also the boundary conditions and appropriate considerations that were established to solve the system easily. In this thesis we proposed a new absorption and scattering model in cylindrical coordinates, which is named radiant Four Flux Model, composed by a set of partial differential equations that were obtained from a balance of photons in a cylindrical differential volume. This model predicts a Local Volumetric Rate of Photons Absorption, LVRPA, which depends of optical properties and catalyst loading. We demonstrate that this model is consistent with data from other methods explained in the references, such as Monte Carlo Method and Radiant Six Flux Model. Later, we obtained a kinetic equation to establish the dependence between reaction rate and the LVRPA. Due the reaction rate depends of LVRPA, the reaction rate is not homogeneous in all reaction volume because there are dark zones where the radiation does not excite the catalyst particles. For this reason, it was necessary to propose a design equation and a numerical method to consider the variation of reaction rate inside of photocatalytic reactor. The subroutines and programs elaborated were used to predict the optimal catalyst loading, the effect on conversion of power of lamp, dimensions, and angular rate.

Capítulo 1

- Protocolo de tesis

Capítulo 1. Protocolo de Tesis

1.1.Introducción

Los procesos fotocatalíticos han sido objeto de diversos estudios en épocas recientes. Este tipo de tecnología ha sido aplicada principalmente para el tratamiento de aguas y de efluentes gaseosos contaminados [De lasa et al. 2005; Garcés et al. 2004; Li puma, Lock 2001; Zang et al. 2006, Blanco y Malato 2006]. Pero también se puede aplicar para la oxidación selectiva de alcoholes aromáticos para producir sus correspondientes aldehídos [Augligniaro et al. 2008; Higashimoto et al. 2009]. Sin embargo el modelado y simulación de un reactor fotocatalítico es difícil ya que en su rendimiento influyen diferentes factores, principalmente la emisión, dispersión y absorción de fotones. Por este motivo, es deseable contar con herramientas computacionales que permitan predecir el comportamiento del sistema que ayuden al diseño y escalado de los reactores fotocatalíticos, sin necesidad de recurrir a prototipos físicos. El modelado y simulación se emplea para orientar la investigación experimental, mejorar el rendimiento del reactor y proponer cambios en las variables de operación. Uno de los objetivos de este trabajo es obtener una serie de modelos matemáticos para describir los diversos fenómenos dentro del reactor y posteriormente construir un prototipo virtual, mediante la resolución de las ecuaciones diferenciales obtenidas. Dicho prototipo permite visualizar el comportamiento del reactor ante la variación de diferentes parámetros de diseño. En esta tesis se empleó la simulación y el modelado para obtener una herramienta que permitió predecir los efectos sobre la reacción fotocatalítica de variables como la carga de catalizador, velocidad de agitación, la potencia de la lámpara y las dimensiones del reactor fotocatalítico a escala de laboratorio. Para alcanzar este objetivo, se establecieron las ecuaciones diferenciales que rigen al reactor fotocatalítico, y se realizó el modelado empleando COMSOL Multiphysics 4.3®. El modelo obtenido está formado por diferentes sub-modelos que predicen los fenómenos que ocurren dentro del reactor fotocatalítico: a) Modelo emisión de la radiación, b) Modelo de absorción y dispersión de la radiación, en el cual se desarrolló un nuevo modelo el cual se denominó Modelo de Cuatro Flujos de la Radiación, c) ecuación cinética, en la cual se estableció la dependencia de la velocidad de reacción con la velocidad de absorción de fotones, LVRPA, d) modelo de diseño de un reactor fotocatalítico, e) modelo de agitación.

En el Capítulo 1 se analiza la teoría que sustenta a cada uno de los modelos que se incorporaron a los programas realizados, así como otros modelos presentes en las referencias consultadas y reportadas en la bibliografía. Al final del Capítulo 1 se describe el planteamiento del problema y los objetivos de esta Tesis. En el Capítulo 2 se presenta el desarrollo matemático del Modelo de Cuatro Flujos de la Radiación, el desarrollo de la ecuación cinética de reacción y se presenta un método numérico para resolver la ecuación de diseño del reactor fotocatalítico en estado transitorio. Además, se presentan los modelos de emisión de la radiación y el modelo de agitación, que son modelos ya desarrollados en la bibliografía. También se presentan las condiciones frontera y las suposiciones empleadas en cada modelo. Con los modelos obtenidos se analizó el efecto de la carga de catalizador, potencia de la lámpara, las dimensiones del reactor y la velocidad de agitación. Estos resultados son mostrados en el Capítulo 3 en donde se evalúa el efecto que tiene cada factor sobre la conversión. En el Capítulo 4 se establecen las conclusiones pertinentes de acuerdo con los resultados obtenidos de la simulación. Al final, se anexa el Artículo científico que fue enviado para su revisión a la revista científica *Fuel*.

1.2. Antecedentes

1.2.1. El proceso fotocatalítico

En años recientes, la fotocatálisis ha sido objeto de estudio de numerosas investigaciones para emplearla como método de tratamiento de aguas contaminadas o como método de obtención de diversos productos de interés comercial. La fotocatálisis es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de la energía radiante visible o ultravioleta por un fotocatalizador sólido. En la interfase entre el sólido excitado y la solución reaccionante tienen lugar las reacciones de oxidación y reducción, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación directa del semiconductor se da de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso [Franco, 2006]. Para que la fotocatálisis se pueda llevar a cabo es necesario que tres componentes principales se encuentren presentes: a) un fotón emitido con una longitud de onda apropiada, b) una superficie catalítica, generalmente un material semiconductor y c) un fuerte agente oxidante, que generalmente es el oxígeno, aunque también se emplea el peróxido de hidrógeno, entre otros. Para que la

reacción se realice es necesario que se encuentren presentes los fotones emitidos, los cuales se consideran como reactantes inmateriales [De lasa et al. 2005], y que estos tengan la capacidad de excitar la superficie catalítica. El proceso foto catalítico es iniciado cuando un fotón con energía igual o mayor que la energía del ancho de banda del catalizador, E_{bg} , alcanza a la superficie foto catalítica, lo que provoca una excitación molecular [Franco, 2006]. Esta excitación foto catalítica provoca la generación de electrones móviles, e^- , en la banda de conducción de alta energía (BC) y huecos positivos, h^+ en la banda valencia de baja energía (BV) del catalizador (Figura 1). Los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparán los huecos; de esta manera el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado [Garcés et al. 2004]. Los huecos reaccionan directamente con la especie donadora de electrones para producir radicales $\cdot OH$, los cuales son poderosos agentes oxidantes. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre un oxidante y un reductor, por ejemplo O_2 y materia orgánica. En la Figura 1, se muestra un esquema del proceso fotocatalítico [Franco, 2006].

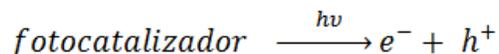
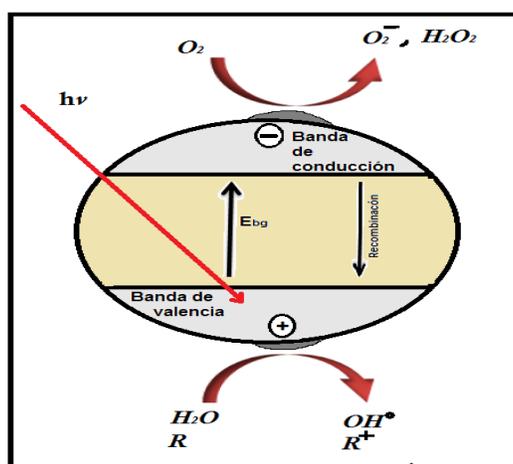


Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula de catalizador (Franco, 2006)

1.2.2. Aplicaciones de la fotocatalisis

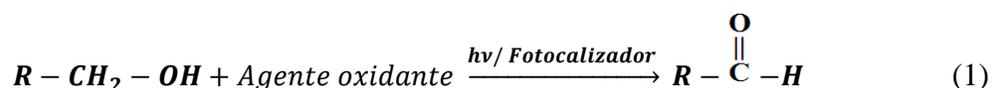
Los procesos fotocatalíticos han sido objeto de numerosos estudios en épocas recientes y se han empleado con diversos fines. Algunas de las aplicaciones de la oxidación fotocatalítica son:

- Tratamiento de efluentes de agua contaminadas. En este sentido se ha aplicado la fotocatalisis para remover colorantes, pesticidas, herbicidas, insecticidas, medicamentos, entre otros. [De lasa et al. 2005; Garcés et al. 2004; Li puma, Lock 2001; Zang et al. 2006, Blanco y Malato 2006; Moreira 2011].
- Tratamiento de efluentes gaseosos, para remover contaminantes orgánicos volátiles de atmósferas urbanas o industriales. Entre los compuestos que se pueden degradar se encuentran el tolueno, el benceno, butano, heptano, acetona, metanol, cloroformo, etc [Blanco y Malato 2006; Passalía et al. 2011].
- Tratamiento de suelos contaminados con insecticidas, herbicidas y pesticidas. [Blanco y Malato, 2006].
- Producción de hidrógeno, para ser empleado como combustible [Agarwal y Bhaskarwar, 2007].
- Obtención de aldehídos aromáticos, a partir de sus correspondientes alcoholes [Augliguiaro et al. 2008; Higashimoto et al. 2009].

El presente trabajo de investigación se centra en la aplicación de la fotocatalisis para llevar a cabo reacciones selectivas de oxidación, en específico de alcoholes. Por lo tanto a continuación se profundiza sobre este tema.

Obtención de aldehídos a partir de sus correspondientes alcoholes. Los aldehídos aromáticos son elaborados a partir de la oxidación selectiva de alcoholes aromáticos. Los procesos comunes de oxidación de alcoholes para producción de aldehídos se realizan a altas temperaturas (200 – 300°C) y se emplean catalizadores de metales pesados como manganatos y cromatos, además de oxidantes orgánicos, que regularmente son solventes clorados [Wingrove, Caret, 2003] Generalmente los reactivos empleados en esas reacciones son tóxicos y es necesario darles algún tratamiento antes de su desecho, lo cual incrementa el costo del proceso. Sin embargo, la oxidación selectiva de alcoholes alifáticos y

aromáticos a sus correspondientes compuestos carbonílicos, empleando métodos fotocatalíticos, puede ser un método importante en la síntesis de numerosos productos químicos. De hecho, de acuerdo con algunos estudios [Augliguiaro et al. 2008; Higashimoto et al. 2009], la oxidación fotocatalítica de alcoholes alifáticos y aromáticos a sus correspondientes aldehídos empleando fotocatalizadores y luz UV en presencia de oxígeno (Ecuación 1), es un método más efectivo y menos contaminante, lo cual reduce costo de tratamiento de desechos.



Los aldehídos aromáticos han atraído la atención de diversos estudios ya que son materiales importantes para la producción de productos químicos finos, empleados para la elaboración de fragancias o aromas, cosméticos; además, se emplea comúnmente como un saborizante alimentario comercial (sabor de almendras) o solvente industrial. Además, el benzaldehído se usa principalmente en la síntesis de otros compuestos orgánicos, que van desde fármacos hasta aditivos de plásticos [Augliguiaro et al. 2008; Higashimoto et al. 2009].

En el presente trabajo de investigación se realizó el modelado matemático y simulación de un reactor fotocatalítico para la obtención de aldehídos a partir de sus correspondientes alcoholes. Se emplearon datos experimentales de la oxidación selectiva de alcohol bencílico hacia benzaldehído utilizando óxidos metálicos (TiO_2 y $LiVMoO_6$) como fotocatalizadores, bajo radiación UV ($\lambda=254$ nm). Dichos datos fueron obtenidos previamente en otros trabajos de investigación [Hurtado, 2010; Hurtado, 2012; Hurtado et al. 2013; Moreira et al. 2011; Moreira, 2010].

1.2.3. Factores que intervienen en la fotocatalisis

El modelado de un reactor fotocatalítico es una tarea compleja, incluso mayor al modelado de reactores convencionales, ya que: a) La velocidad de reacción depende del campo de radiación incidente en el espacio de reacción, lo que a su vez depende de las características de la lámpara y de la geometría del reactor; b) El volumen efectivo donde se lleva a cabo la reacción no es uniforme en todo el volumen del reactor. Este volumen efectivo depende de

la cantidad de catalizador que es excitado por la radiación; c) La eficiencia del reactor depende de la hidrodinámica dentro del reactor para garantizar una distribución homogénea del catalizador, así como para disminuir la resistencia a la transferencia de masa. A continuación se hace una breve descripción de los conceptos relacionados con cada uno de los factores de diseño de este tipo de reactores.

Catalizador: Un fotocatalizador es definido como una sustancia que es activada por la absorción de fotones y ayuda a acelerar una reacción, sin que este se consuma durante la reacción. [De Lasa et al. 2005]. Para el proceso de oxidación fotocatalítica se emplean diferentes catalizadores con propiedades adecuadas y económicamente accesibles, por ejemplo: TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , ZnS , etc. El fotocatalizador más estudiado es el dióxido de titanio (TiO_2) en diferentes formas y preparaciones, ya que es capaz de producir pares e^- y h^+ por absorción de luz en el ultravioleta cercano, con longitudes de onda menores de 400nm. El TiO_2 es uno de los catalizadores con mayor actividad catalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas, es química y biológicamente inerte, es estable térmicamente y es relativamente barato [De Lasa et al. 2005; Garcés et al. 2004]. El catalizador puede ser empleado en suspensión o soportado en las paredes del reactor. Generalmente cuanto mayor sea la carga de catalizador, en principio la eficiencia obtenida es mayor, pero esto al mismo tiempo puede provocar el efecto de turbidez, lo que dificulta la dispersión de la luz ultravioleta. Un comportamiento típico de la velocidad de reacción en función de la concentración de catalizador se muestra en la Figura 2.

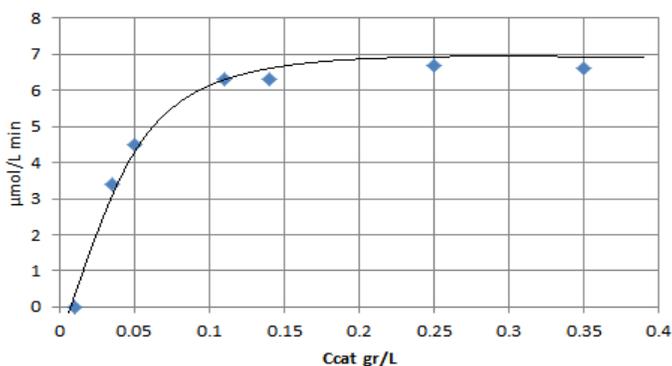


Figura 2. Velocidad de reacción en función de la concentración de catalizador (De Lasa, 2005)

De acuerdo con la Figura 2, la concentración óptima de catalizador se alcanza en el inicio de la zona estable. En algunas ocasiones la velocidad de reacción disminuye cuando se aumenta la concentración de catalizador. Esto indica que se está provocando un exceso de turbidez debido a la alta concentración de catalizador y por lo tanto se debe disminuir la masa de catalizador hasta la concentración óptima [Garcés et al. 2004].

A pesar de la eficacia probada del TiO_2 la comunidad científica dedicada a la fotocatalisis están dirigiendo sus esfuerzos en mejorar la eficiencia energética de los procesos fotocatalíticos y el alcance de las aplicaciones y por lo tanto, los beneficios de la fotocatalisis. En este contexto, se han estudiado alternativas para mejorar principalmente el tipo de catalizador y el diseño el reactor. Por ejemplo, se han hecho numerosos intentos para mejorar al TiO_2 como fotocatalizador para que pueda ser activo con luz visible mediante la reducción de su energía de ancho de banda por medio de dopaje con aniones o metales. Aunque la absorción de la luz se ha logrado extender a la región de la luz visible, estos procesos a menudo sufren de inestabilidad térmica o promueven el proceso de recombinación de los pares electrón–hueco. Recientemente, se ha buscado emplear fotocatalizadores alternativos al TiO_2 , sin ningún tipo de agentes de dopado. Por ejemplo, los materiales tales como InMO_4 ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$), BiVO_4 , AgTaO_3 , AgNbO_3 , y Ag_3VO_4 , han demostrado ser buenas fotocatalizadores. En el presente trabajo de investigación se emplearán datos experimentales de la oxidación selectiva de alcohol bencílico hacia benzaldehído empleando LiVMoO_6 , como fotocatalizador, bajo radiación UV ($\lambda=254 \text{ nm}$). Dichos datos fueron obtenidos previamente en otros trabajos de investigación realizados en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, CCIQS. UAEMéx – UNAM [Hurtado, 2010; Hurtado, 2012; Hurtado et al. 2013].

Agente oxidante: Los agentes oxidantes son imprescindibles para la reacción de oxidación; cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos (h^+), mayor será la velocidad del proceso. El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado. El H_2O_2 es capaz de reaccionar tanto con h^+ como con e^- , y favorecer el proceso de óxido reducción; además, es capaz de oxidar

directamente algunos de los intermediarios, generando en el proceso radicales $\bullet\text{OH}$ adicionales [Blanco y Malato, 1996; Sánchez, 2004].

Longitud de onda: El fotón, el cual puede excitar a un electrón para promoverlo desde la banda de valencia, BV, hacia la banda de conducción, BC, debe tener una energía mayor al ancho de banda del fotocatalizador. Esto es, la longitud de onda del fotón, el cual puede inducir la reacción fotocatalítica, debe proveer la energía necesaria para dicha excitación [Zhang et al. 2006]. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar pares electrón–hueco. El empleo de longitudes de onda menores minimiza la posibilidad de recombinación de los pares e^- y h^+ . Esto quiere decir que el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada [Garcés et al, 2004].

Diseño del reactor: Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, entre otros, influyen sobre el rendimiento final de la reacción. En la literatura se proponen diferentes configuraciones para el reactor fotocatalítico [De Lasa et al. 2005], empleando el catalizador en suspensión:

- *Reactor anular:* Este tipo de reactores generalmente están formados por dos cilindros concéntricos. El cilindro interior es transparente y en el interior se coloca la fuente de luz. En la región anular circula la solución a tratar con el catalizador en suspensión. Esta configuración presenta la ventaja que el campo irradiado es simétrico. Debido a su configuración este tipo de reactores se emplean a diferentes escalas, siendo la de escala de laboratorio principalmente empleada para la evaluación de fotocatalizadores.
- *Reactor de flujo ascendente:* en el cual varias lámparas son colocadas en forma perpendicular al flujo de la suspensión.
- *Reactores de flujo de membrana integrado con sistema de filtración:* Este tipo de reactores facilita la recuperación y reutilización del catalizador.
- *Reactor con Vórtice inducido,* en el cual el cilindro interior gira provocando torbellinos en el flujo para facilitar la irradiación homogénea del catalizador.

- *Reactor plano.* En este caso, la solución a tratar fluye sobre una placa plana y la radiación es aplicada perpendicularmente al plano. Se pueden utilizar lámparas o radiación solar.
- *Reactor de tanque agitado.* Este reactor es similar al que se emplea de manera convencional para llevar a cabo reacciones no irradiadas tanto de manera homogénea como heterogénea. Consiste de un recipiente dentro del cual se colocan los compuestos a reaccionar y se agitan de manera continua para favorecer los fenómenos de transferencia de masa y calor. En el contexto de la fotocatalisis, dichos reactores no se emplean a escala piloto pero si a escala laboratorio principalmente para la evaluación de actividad fotocatalítica de nuevos catalizadores o bien para la evaluación de la aplicación de catalizadores ya conocidos a nuevos procesos.

En la Figura 3 se muestran algunas de estas configuraciones para reactores con catalizador en suspensión y soportado.

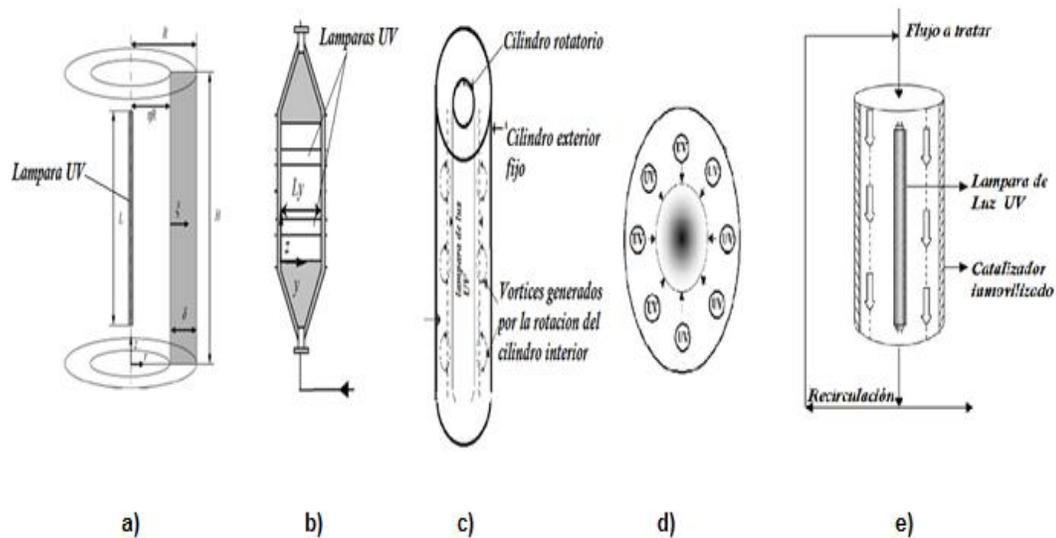


Figura 3. Configuraciones de reactores fotocatalíticos con catalizador en suspensión a) reactor anular, b) reactor de flujo ascendente, c) reactor de borde inducido, d) reactor cilíndrico con lámparas múltiples, e) reactor cilíndrico con catalizador soportado sobre las paredes. (De Lasa, 2005)

Velocidad de agitación o velocidad de flujo: Es un factor importante, ya que se debe reducir la resistencia al transporte en las capas límite que rodean a las partículas de catalizador, para garantizar un contacto efectivo entre reactivos y el catalizador para favorecer la reacción química. Es importante diseñar el sistema evitando cualquier posible sedimentación del catalizador, lo que puede ocurrir en determinadas circunstancias si se alcanza un flujo laminar en alguna zona del circuito hidráulico, por lo tanto se debe garantizar que el flujo sea turbulento, para lograr un estado cercano a la agitación perfecta y que las condiciones en el reactor sean lo más homogéneas posibles [Blanco y Malato, 1996; Sánchez, 2004].

pH: El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador [Garcés et al, 2004]. El valor de pH más adecuado dependerá de la reacción que se esté realizando.

1.2.4. Modelado y simulación de reactores fotocatalíticos

Modelado: El procedimiento metodológico para resolver un problema en ingeniería consiste en identificar las leyes y principios físicos y químicos que gobiernan el proceso y representarlo por medio de ecuaciones y reglas matemáticas, de tal forma que se logre una sustitución del sistema real por un sistema matemático más adecuado para su análisis [Sifuentes, 2000]. Este sistema de reglas y ecuaciones se conoce como modelo. Los modelos de un proceso químico son todas las relaciones matemáticas derivadas de las leyes de conservación, las leyes de la termodinámica y las restricciones de control y de diseño [Sifuentes, 2000; Himmelblau y Bischoff, 1992]. El modelado y simulación de un reactor fotocatalítico es una tarea difícil debido a que el rendimiento del reactor es afectado por diversos factores tales como la emisión, absorción y dispersión de la radiación, geometría del sistema, velocidad de agitación, naturaleza de los reactivos, etc. La comprensión de los procesos que ocurren dentro del reactor fotocatalítico requiere utilizar conocimientos de distintas disciplinas, muchas de ellas diferentes de la ingeniería química. En el análisis del proceso desde su etapa inicial, la emisión de energía radiante en forma de fotones por parte de una fuente, hasta una final en la cual una molécula de un determinado reactivo se

convierte en un producto deseado, se aplican conceptos vinculados a la química, física del estado sólido, la fisicoquímica, la electroquímica, los fenómenos de transporte, entre otros [Alfano, et al, 1995]; El desarrollo completo de un modelo para un reactor fotocatalítico requiere la inclusión de diferentes sub-modelos para describir los fenómenos que ocurren en el reactor. Estos son el modelo de emisión e incidencia de la radiación, modelo de la dispersión – absorción de la radiación, modelo cinético y un modelo hidrodinámico. [Li Puma y Brucato, 1995]. Tales modelos nacen de establecer balances de materia, de energía, de momentum, además de establecer la distribución de la radiación y caracterizar ópticamente el espacio de reacción. [Cassano et al. 1995].

Simulación: La simulación de procesos puede ser definida como una técnica para evaluar en forma rápida un proceso o equipo con base en la representación del mismo, mediante los modelos matemáticos. La solución de estos modelos se lleva a cabo por medio de programas de simulación de proceso como Aspen, Hysys, etc.; por medio de lenguajes de programación como Fortran, Basic, Matlab, etc. y el uso de software matemático comercial especializado como por ejemplo COMSOL Multiphysics®. La simulación permite tener un mejor conocimiento del comportamiento del proceso a evaluar y juega un papel muy importante en la industria química, como una herramienta adecuada y oportuna para el diseño, caracterización, optimización y monitoreo del funcionamiento de procesos industriales. La simulación de procesos químicos es una herramienta moderna que permite la realización de diversas tareas como la predicción de los efectos al cambiar las condiciones de operación, para la optimización de las variables de operación, análisis del proceso cuando cambian las características de los insumos, evaluar alternativas para disminuir las necesidades energéticas, y analizar las condiciones críticas de operación, entre otras [Sifuentes, 2000]. En la Figura 4 se muestra lo que es el proceso metodológico para la simulación de procesos.

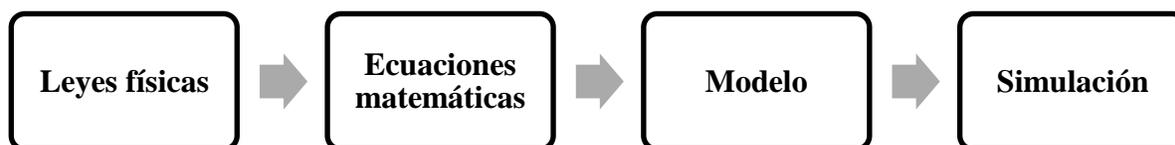


Figura 4. Proceso de modelado y simulación

Herramientas confiables para el diseño y modelado de reactores heterogéneos son requeridas para realizar un escalado para que puedan ser empleados en la industria. También se requiere la simulación para determinar con exactitud los parámetros cinéticos de reactores experimentales de laboratorio [Li Puma y Brucato, 2007].

A continuación se definirán algunos conceptos que son importantes para el estudio, modelado y simulación de reactores fotocatalíticos. [Alfano et al. 1995; Li Puma y Lock Yue, 2003; Bolton, 2000].

Coefficiente de absorción volumétrico (κ_λ): representa la fracción de la radiación incidente que es absorbida por la materia por unidad de longitud a lo largo del camino del haz de radiación. Sus unidades son $(\text{longitud})^{-1}$. En general, es una función de las variables de estado (tales como temperatura y presión), de la longitud de onda de la radiación, del tipo de catalizador, de las propiedades físicas y la concentración de catalizador.

Coefficiente de dispersión de fotones (σ_λ): es la fracción de fotones que son dispersados por las partículas de catalizador.

Coefficiente de extinción (β): se define como la suma del coeficiente de absorción y el coeficiente de dispersión:

$$\beta = \sigma + \kappa \quad (2)$$

Espesor óptico del espacio de reacción (τ): es una medida del grado de opacidad del reactor fotocatalítico.

Coefficiente de dispersión de albedo (ω): es el grado de dispersión en el medio de reacción. Se debe notar que la dispersión de albedo debe ser evaluada empleando los coeficientes de dispersión y de absorción determinados experimentalmente bajo las condiciones prevalecientes en la suspensión. [Brucato, 2006]

$$\omega = \sigma / \beta \quad (3)$$

Velocidad volumétrica local de absorción de fotones, (LVRPA): es la cantidad de moles de fotones (Einsteins) absorbidos por el catalizador por unidad de volumen y unidad de tiempo, en un punto dado dentro del reactor. Esta cantidad es importante porque es proporcional al número de huecos y electrones formados dentro de las partículas de catalizador, las cuales son responsables de llevar a cabo las reacciones de oxidación/reducción. [Orozco et al. 2009]

Ecuación de transferencia de radiación (RTE): Para calcular la LVRPA es necesario resolver la ecuación de la transferencia de la radiación, RTE, que en coordenadas cartesianas se expresa como:

$$\frac{dI_{\lambda}(x,\Omega)}{dx} = -\beta_{\lambda}I_{\lambda}(x,\Omega) + \frac{\sigma_{\lambda}}{2} \int_{4\pi} I_{\lambda}(x,\Omega')p(\Omega \rightarrow, \Omega') d\Omega \quad (4)$$

donde I_{λ} es la intensidad de la radiación espectral, λ representa la longitud de onda, x la coordenada axial, β_{λ} el coeficiente volumétrico de extinción, σ_{λ} el coeficiente volumétrico de dispersión, Ω es el ángulo sólido y $p(\Omega \rightarrow, \Omega')$ es la función de fase con la cual se puede modelar la redistribución de la radiación después del fenómeno de dispersión.

La RTE en coordenadas cilíndricas se expresa como:

$$\mu \frac{dI_{\lambda}(x,\mu)}{dx} = -\beta_{\lambda}I_{\lambda}(x,\mu) + \frac{\sigma_{\lambda}}{2} \int_{\mu'=-1}^1 I_{\lambda}(x,\mu')p(\mu,\mu') d\mu' \quad (5)$$

Donde μ es el coseno de la dirección del rayo, $\mu = \cos\theta$; μ' es el coseno de un rayo arbitrario después de la dispersión; y $p(\mu,\mu')$ representa la función de fase de dispersión. De acuerdo con el primer término en el lado derecho de esta ecuación, la intensidad es disminuida por los efectos de dispersión y absorción. Esta atenuación está caracterizada por el coeficiente de extinción. Sin embargo, hay también un incremento en la intensidad debido a la dispersión de la radiación desde todas las otras direcciones μ' dentro de la dirección de interés μ . Este es representado por el otro término en el lado derecho de la ecuación. La probabilidad de la dispersión entre dos direcciones dadas μ, μ' está dada por la función de fase $p(\mu,\mu')$ [Satuf et al. 2007].

Función de fase: La distribución de direcciones y frecuencias de la radiación dispersada está definida mediante la función de fase. Algunos de los modelos empleados para la función de fase son los siguientes [Cassano, Alfano. 2000].

A) Función de fase isotrópica. Las partículas producen una dispersión que no depende de la dirección. Su expresión es:

$$p(\theta_0) = 1 \quad (6)$$

B) Función de fase para partículas con reflexión difusa: Las partículas sólidas producen reflexión difusa, y la función de fase es dependiente de la dirección. Los fotones tienen mayor probabilidad de moverse hacia atrás. Su expresión está dada por la ecuación (7) donde θ_0 es el ángulo formado por la radiación incidente y la radiación dispersada:

$$p(\theta_0) = \left(\frac{8}{3\pi}\right) (\text{sen}\theta_0 - \theta_0 \text{cos}\theta_0) \quad (7)$$

C) Función de fase para partículas con reflexión especular: las partículas reflejan la radiación en forma especular generando una función de fase altamente dependiente de la dirección (anisotrópica), los fotones tienen mayor probabilidad para moverse hacia adelante. Este fenómeno está descrito por la ecuación (8), en la que $\rho'\theta_0$ es la reflectividad especular direccional y ρ es la reflectividad hemisférica:

$$p(\theta_0) = \rho'\theta_0/\rho \quad (8)$$

D) Función de fase propuesta por **Henry y Greenstein** (HG):

$$p(\theta_0) = \left(\frac{1}{4\pi}\right) (1 - g^2)/(1 + g^2 - 2g\text{cos}\theta)^{\frac{3}{2}} \quad (9)$$

Donde g es el factor asimétrico de la distribución de la dispersión de la radiación. El parámetro g puede estar en un intervalo de $-1 < g < +1$ considerando de esta manera el rango de la dispersión completamente hacia atrás y la dispersión completamente hacia adelante. Cuando $g=0$ se dice que es una dispersión isotrópica. En la Figura 5 se muestran las funciones de distribución de probabilidad

de dispersión en función del ángulo de dispersión θ en coordenadas polares para diferentes valores de g .

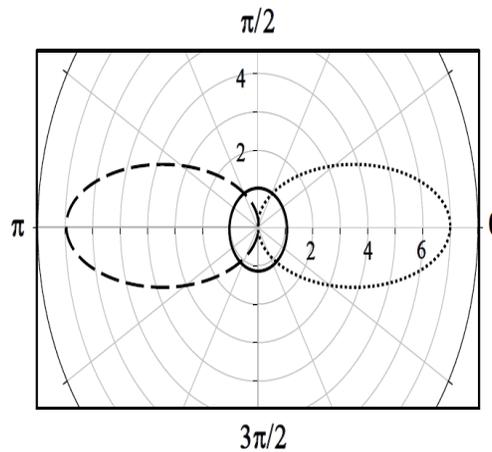


Figura 5. Función de fase de $H-G$ para $g = 0$ (línea sólida), $g = -0.5$ (línea cortada) $g = +0.5$ (línea punteada) (Moreira, 2011)

La Figura 5 muestra que la función de fase puede modelar la dispersión completamente hacia atrás, hacia adelante y la dispersión isotrópica, empleando una expresión matemática simple. Es importante tener una estimación adecuada de valores de g .

1.2.5. Modelo de la emisión de la radiación

En este modelo se considera que la emisión de fotones tanto en la posición axial y la posición sobre la circunferencia de la lámpara se presentan de manera aleatoria. Es decir, todos los fotones tiene la misma probabilidad de ser emitidos desde cualquier punto sobre la lámpara en particular. El número de fotones emitidos por la fuente de radiación está relacionado con la potencia de emisión de radiación de la fuente y de la longitud de onda [Moreira et al. 2010]. La emisión de la radiación de la lámpara es modelada empleando el modelo de fuente de emisión esférica lineal (LSSE). En este modelo la lámpara es considerada como una fuente lineal. En cada punto de esta línea se considera que la emisión de la radiación ocurre en todas las direcciones de manera isotrópica. En el caso de reactores anulares, se considera que no hay absorción, dispersión o emisión de la luz en el espacio entre la lámpara y el radio interno del ánulo. En la Figura 6 se muestra una representación

del espacio de reacción en un reactor anular, junto con la nomenclatura empleada para el modelo de emisión de fotones.

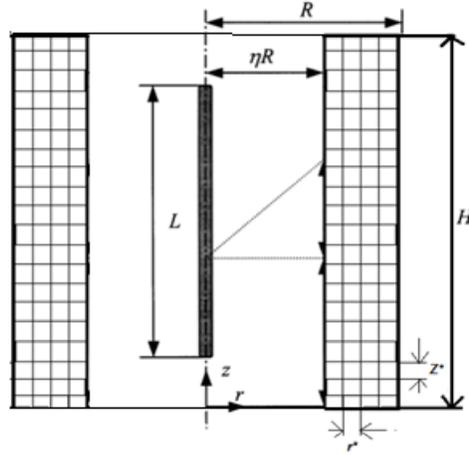


Figura 6. Geometría del reactor fotocatalítico (Li Puma, 2005)

De acuerdo con este modelo la intensidad de la radiación incidente que entra en la pared interna del ánulo del reactor puede ser escrita como [Li Puma, 2005]:

$$I_{r,z} = \frac{S_1}{4\pi} \int_{\frac{H-L}{2}}^{\frac{H+L}{2}} \frac{dx'}{r^2 + (z-x')^2} \quad (10)$$

De acuerdo con la Figura 6, ηR es el radio interno del ánulo, H es la altura del reactor, L es la longitud de la lámpara, z es la altura adimensional, y S_1 es la emisión de la radiación de la lámpara por unidad de tiempo y por unidad de longitud de la lámpara:

$$S_1 = 2\pi r_1 \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{w,\lambda} d\lambda = 2\pi r_1 \left(\frac{\lambda W}{h \cdot c \cdot N_A} \right) \quad (11)$$

Donde W es la Potencia de la lámpara en watts, h es la constante de Plank en $J \cdot s$, c es la velocidad de la Luz en m/s , y N_A es el número de Avogadro. Por lo tanto, la radiación incidente entrando al interior de la pared se calcula integrando la ecuación (10), desde $r=0$ (centro de la lámpara); hasta $r = \eta R$ (pared interna del ánulo), con lo que se obtiene la siguiente expresión:

$$I_{r,z} = \frac{S_1}{4\pi\eta R} \left\{ \arctan \left[\frac{(2z - H + L)}{2\eta r} \right] - \arctan \left[\frac{(2z - H + L)}{2\eta r} \right] \right\} \quad (12)$$

La ecuación (12) describe la emisión de fotones sobre la superficie de la lámpara. Esta ecuación muestra que la intensidad de fotones en la pared interior del ánulo no es uniforme a lo largo de la dirección z . La ecuación (11) considera únicamente los fotones emitidos por la lámpara y por lo tanto no incluye la radiación debida al efecto de dispersión que tiene lugar dentro del espacio de reacción.

1.2.6. Modelos de absorción y dispersión de la radiación

La RTE es una ecuación integro–diferencial que es difícil de resolver analíticamente, lo cual se puede lograr únicamente bajo ciertas consideraciones y situaciones simplificadas. Además, debe considerarse que en los sistemas fotocatalíticos, la distribución de la intensidad de radiación es función de:

- a) Tipo de lámpara
- b) Geometría del reactor
- c) Tipo de catalizador
- d) Concentración del catalizador
- e) Tamaño de partícula de catalizador
- f) Naturaleza de las paredes del reactor (paredes con alta reflectancia, paredes con reflectancia especular y difusa, paredes no reflejantes)
- g) Velocidad de flujo
- h) Velocidad de agitación
- i) Longitud de onda de la radiación.

Por tal motivo, la resolución analítica de la distribución de la intensidad de radiación es muy compleja para ser obtenida analíticamente. En forma alternativa, es viable emplear métodos numéricos computacionales o métodos analíticos altamente simplificados. A continuación se hace una revisión de los métodos más empleados para modelar el proceso de absorción y dispersión de la radiación.

Método de Montecarlo

Los métodos de Montecarlo abarcan una colección de técnicas estadísticas que permiten obtener soluciones de problemas matemáticos o físicos por medio de pruebas aleatorias repetidas. En la práctica, las pruebas aleatorias se sustituyen por resultados de ciertos cálculos realizados con números aleatorios. El método de Montecarlo se emplea para resolver la RTE de manera indirecta. En este método se trazan las trayectorias de los fotones desde que son emitidos por la fuente, hasta que los fotones son absorbidos, dispersados por las partículas de catalizador o son dispersados fuera del medio de reacción. Para tal efecto, en primer lugar es necesario conocer las propiedades ópticas del catalizador. En segundo lugar, se deben establecer las condiciones frontera, que describen como se recibe la luz procedente de la fuente de radiación. [Moreira et al. 2011]. De acuerdo con esta metodología, los procesos de emisión, dispersión y absorción en cada punto del medio de reacción son determinados como eventos aleatorios. Las propiedades ópticas del catalizador y la función de fase determinan la probabilidad de que ocurran dichos eventos. En el proceso de fotocatalisis se presenta una cantidad múltiple de eventos de dispersión, debido a la topografía de las partículas de catalizador. El parámetro que describe la dirección de los eventos de dispersión es la función de fase, $p(\Omega \rightarrow \Omega')$. Este parámetro da la probabilidad de que el fotón sea dispersado de una dirección Ω hasta una dirección Ω' . Por lo tanto la elección adecuada de la función de fase es un paso muy importante para realizar el método de Montecarlo. Dicha función debe ser lo suficientemente simple para no incrementar demasiado el tiempo de resolución computacional, pero al mismo tiempo lo suficientemente robusta para describir de forma realista los fenómenos de dispersión de los fotones. Una de las funciones de fase que es empleada por varios autores es la función de Henyey–Greenstein (HG), definida por la ecuación (9) [Cassano, Alfano. 2000; Moreira et al. 2011]. Dicha función es capaz de reproducir las probabilidades de los eventos de dispersión en un amplio intervalo. Una vez que el fotón es emitido desde la fuente, este puede ser absorbido por la partícula del semiconductor (evento que está determinado por un número aleatorio y por el coeficiente de absorción). Si el fotón es absorbido, se debe considerar un nuevo fotón, emitido con una nueva dirección aleatoria. Por otro lado, si el fotón no es absorbido, es dispersado y puede alcanzar las paredes del reactor. Una vez que el fotón alcanza este punto, el siguiente evento estará determinado por las características de

la pared del reactor ya sean paredes reflejantes o paredes absorbentes. En la Figura 7 se muestra una representación de diversos eventos de dispersión o absorción de fotones.

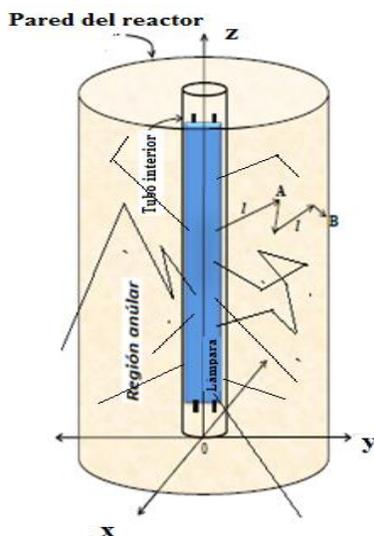


Figura 7. Representación gráfica de las trayectorias de los eventos de dispersión y absorción de los fotones (Moreira 2011)

El método de Montecarlo puede ser empleado con diferentes geometrías del reactor fotocatalítico. Tiene el inconveniente de requerir una cantidad suficientemente grande de fotones a fin de obtener resultados adecuados. Idealmente, el número de fotones empleados debe de ser el número total de fotones que son emitidos desde la fuente; sin embargo, esto demanda un gran esfuerzo computacional, por lo que se emplea una cantidad mucho menor de fotones para realizar el modelado.

Modelo de Dos Flujos (TFM)

El Modelo de Dos Flujos es un modelo de radiación unidimensional, en el cual la radiación incidente en un punto dado dentro del espacio de reacción, se toma como la suma del flujo de radiación que viaja desde la fuente hacia ese punto y el flujo de radiación que proviene de la retro dispersión. La dirección del flujo de fotones se toma como ortogonal a la dirección del flujo de líquido (Figura 8). Este modelo está basado en una configuración de placa plana, y desprecia el flujo de fotones que dejan el espacio de reacción. [Li Puma y

Brucato, 2007]. Las expresiones de este modelo se obtienen a partir de ecuaciones diferenciales que provienen de realizar balances de fotones sobre un elemento diferencial dentro del espacio de reacción. La geometría considerada en el modelo es de placa plana.



Figura 8. Direcciones de los fotones dispersados en el Modelo de dos flujos (Li Puma y Brucato, 2007)

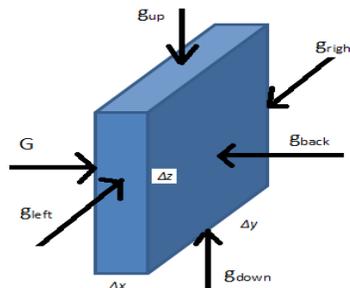


Figura 9. Direcciones de los fotones dispersados en el Modelo de seis flujos (Brucato et al. 2006)

Modelo de seis Flujos

Este modelo permite una estimación analítica integral de la velocidad volumétrica de absorción de fotones en cada punto del reactor y toma en cuenta la absorción y la dispersión de fotones. La consideración principal del modelo es que los fotones son absorbidos o dispersados, al chocar con una partícula, y la dispersión sigue a través de una de las seis direcciones del eje cartesiano (Figura 9) [Li Puma y Brucato, 2007]. La derivación del modelo de seis flujos y su validación se encuentra reportada en la bibliografía [Brucato 2006]. Con el fin de obtener un modelo matemático para describir el flujo de radiación dentro del reactor fotocatalítico, se realiza un balance de fotones dentro de un elemento diferencial de volumen. El balance se realiza de acuerdo con la Figura (9). Los flujos de fotones que pueden entrar al elemento de volumen (g) son iguales y tienen la misma probabilidad (p) de chocar contra las partículas de catalizador en ese elemento de volumen. Brucato y colaboradores (2006) obtienen las expresiones algebraicas que definen al modelo de seis flujos para obtener la LVRPA.

$$LVRPA^* = \frac{I_0}{\lambda_{\omega_{corr}} \omega^{(1-\gamma)}} \left[\begin{array}{l} (\omega_{corr} - 1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{corr}}\right) + \\ \gamma(\omega_{corr} - 1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}) \exp\left(\frac{\omega x}{\lambda_{corr}}\right) \end{array} \right] \quad (13)$$

Donde I_0 es la intensidad de radiación proveniente de la lámpara, x es la coordenada radial adimensional, γ y ω_{corr} son parámetros del modelo y se describirán en el siguiente Capítulo.

Modelo de Cuatro Flujos en coordenadas cilíndricas

En este trabajo de investigación se propone un nuevo modelo simplificado de absorción y dispersión de la radiación, en el cual la radiación incidente en un punto dado dentro del espacio de reacción, se toma como la suma del flujo de radiación que viaja desde la fuente hacia ese punto y el flujo de radiación que proviene de la retro dispersión en las dos direcciones radiales y las dos axiales. El balance se realiza en elementos diferenciales de volumen en forma de envolventes en coordenadas cilíndricas, y el flujo de fotones ocurre solo en dirección radial y axial, tal como el que se muestra en la Figura 10, donde G es el flujo de fotones que pueden entrar al elemento de volumen desde la fuente, g_b , el flujo de radiación que entra al elemento por retro dispersión y g_a y g_c representan los flujos de radiación que entran por las paredes superior e inferior del elemento de volumen respectivamente, p_f, p_b, p_a, p_c representan las probabilidades de dispersión en las direcciones correspondientes. Los valores de dichas probabilidades se discutirán en el siguiente capítulo. El número de partículas de catalizador y el área de la partícula de catalizador se representan como n_p y a_p respectivamente. En el siguiente Capítulo se muestra el desarrollo matemático de este modelo.

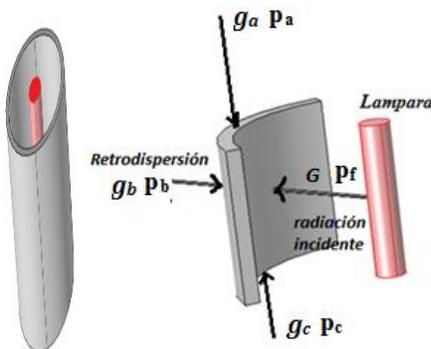


Figura 10 Representación del elemento diferencial de volumen y las direcciones de los fotones dispersados en el modelo de cuatro flujos en coordenadas cilíndricas

1.2.7. Modelo hidrodinámico

Agitación: Para el caso del régimen turbulento se han desarrollado diferentes modelos, entre ellos el modelo k-ε el cual ha mostrado una gran atracción para los investigadores [Mohajerani et al. 2012]. Es un modelo en el cual fluctúan las velocidades del fluido debido a la agitación y el número de Reynolds siendo relacionados con las propiedades de flujo turbulento k y ε. Las dos propiedades del flujo de fluidos son la energía cinética turbulenta por unidad de masa de los componentes fluctuantes, k, y la velocidad de disipación de la energía cinética turbulenta (ε) respectivamente.

La ecuación de continuidad y los balances de momentum para un fluido incompresible son descritos por las siguientes ecuaciones

$$\nabla \cdot v = 0 \quad (14)$$

$$\rho v \cdot \nabla v = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu + \rho\eta_T)(\nabla v + (\nabla v)^T) + F \quad (15)$$

Donde v y P representan la velocidad turbulenta promedio y la presión promedio respectivamente. Las variables ρ , μ , η_T representan la densidad, la viscosidad dinámica y cinemática turbulentas respectivamente. Este modelo muestra que la viscosidad turbulenta cinemática en cualquier punto debe depender únicamente de k-ε de acuerdo con la siguiente expresión

$$\eta_T = \frac{C_\mu k^2}{\varepsilon} \quad (16)$$

Donde C_μ es una constante ajustable del modelo. La energía cinética turbulenta, k, es el promedio de la energía cinética por unidad de masa de los remolinos en el flujo turbulento que es producido por los remolinos térmicos y mecánicos basado en la siguiente ecuación:

$$k = \frac{1}{2} (\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}) \quad (17)$$

Los parámetros u' , v' y w' son las velocidades fluctuantes en los ejes x, y, z respectivamente. En estado estacionario las ecuaciones para la energía cinética, k, y la disipación ε se reducen a

$$\rho V \cdot \nabla k = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\rho C_\mu k^2}{\sigma_k \varepsilon} \nabla k \right) \right] + \frac{\rho C_\mu k^2}{\varepsilon} (\nabla V + (\nabla V)^T)^2 - \rho \varepsilon \quad (18)$$

$$\rho V \cdot \nabla V \varepsilon = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\rho C_\mu k^2}{\sigma_\varepsilon \varepsilon} \nabla \varepsilon \right) \right] + \rho C_{\varepsilon 1} C_\mu k (\nabla V + (\nabla V)^T)^2 - \rho C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (19)$$

Las cinco constantes del modelo ya han sido estimadas y el modelo da una representación aceptable al respecto de los datos experimentales [Mohajerani et al. 2012]:

$$C_{\mu} = 0.09; \quad C_{\varepsilon 1} = 1.44; \quad C_{\varepsilon 2} = 1.92; \quad \sigma_k = 1; \quad y \quad \sigma_{\varepsilon} = 1.3$$

Las ecuaciones 18 y 19 junto con la ecuación de continuidad y la ecuación de momentum se deben resolver simultáneamente. En las paredes del reactor fotocatalítico se establecen las condiciones de no deslizamiento así como también para las paredes de la lámpara.

1.2.8. Modelo cinético

Para obtener el efecto de la radiación sobre la velocidad de reacción, es necesario obtener una expresión que esté en función de la velocidad de absorción de fotones [Motegh et al. 2012] la cual se puede expresar como:

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = k_r f(C_{AB}) g(LVRPA) \quad (20)$$

Donde $f(C_{AB})$ es la parte que describe la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de reactivo y $g(LVRPA)$ describe la dependencia con la LVRPA. En la función $f(C_{AB})$ se pueden ensayar diferentes modelos cinéticos, por ejemplo el modelo de potencia o el modelo de Langmuir – Hinshelwood, (L-H) [Motegh et al. 2012; Gora et al. 2006]

$$f(C_{AB}) = \frac{k_j K_j C_j^n}{1 + K_j C_j} \quad (21)$$

Donde k_j , K_j son la constante cinética y la constante de absorción de los intermediarios de reacción sobre la superficie de catalizador, respectivamente. La constante de absorción raramente corresponde a la constante en el equilibrio de absorción/desorción determinada sin aplicar la radiación, debido a una posible modificación de las características de la superficie y de los sitios de absorción cuando la superficie de catalizador es irradiada con fotones de la radiación. Para describir $f(C_{AB})$ es posible emplear el modelo de potencia

$$f(C_{AB}) = k_r C_{AB}^n \quad (22)$$

Este modelo presenta una mayor simplicidad que el modelo L-H, aunque este tipo de ecuaciones cinéticas no incluyen el efecto de los intermediarios reactivos, pero

generalmente da buenos resultados [Li Puma y Yue, 2003]. Diversos autores han estudiado la cinética de la oxidación fotocatalítica de los alcoholes aromáticos hacia sus correspondientes aldehídos [Augugliaro et al. 2008; Higashimoto et al. 2009]. En estos estudios reportaron una cinética de primer orden con respecto a la concentración C_{AB} :

$$-\frac{dC_{AB}}{dt} = K_{ap}C_{AB} \quad (23)$$

Donde C_{AB} es la concentración del alcohol aromático y K_{ap} es la constante aparente de reacción en la cual se engloban todos los factores que pueden afectar la velocidad de reacción a excepción de la concentración [Qingsha et al. 2012]. Por lo tanto, K_{ap} se puede relacionar con la LVRPA observando que:

$$K_{ap} = k_r g(LVRPA) \quad (24)$$

Una vez establecida la ecuación de velocidad, el siguiente paso es establecer la ecuación de diseño para el reactor empleado. Para un reactor por lotes, la velocidad de reacción está dada por la variación de la concentración de la mezcla de reacción con respecto al tiempo.

$$\frac{dc_j}{dt} = -r_j \quad (25)$$

Donde C_j , r_j , son la concentración del sustrato y la velocidad de reacción respectivamente [De Lasa et al. 2005]. La ecuación (25) implica que existe un mezclado perfecto y que las condiciones en todo el volumen de reacción son homogéneas. Para el caso de un reactor fotocatalítico esta idealidad no se cumple, debido a que la absorción de la radiación no es uniforme en todo el espacio de reacción, la velocidad de reacción es variable en dicho espacio. Por este motivo fue necesario obtener una ecuación de diseño alternativa para tomar en cuenta esta no idealidad y será analizada en el Capítulo siguiente.

1.2.9. Efecto de la transferencia de masa sobre la velocidad de reacción

Un reactor fotocatalítico es un sistema de tres fases. Los efectos de transporte externo pueden ser importantes debido a que el reactante gaseoso se debe transferir del gas al líquido y después del líquido al catalizador antes de que se verifique la reacción. La

característica distintiva de un reactor en suspensión es la existencia de partículas pequeñas de catalizador suspendidas en el líquido. En un sistema de tres fases, las burbujas de gas se elevan a través de la suspensión agitada. Existe poco movimiento relativo entre las partículas de catalizador y la fase líquida ya que las partículas se mueven junto con el líquido. La disminución del coeficiente de transferencia de masa se debe al tamaño pequeño de las partículas, a su baja difusividad en el líquido y a la poca velocidad relativa. La velocidad de la burbuja con respecto al líquido puede ser grande, pero el área de transferencia de masa con respecto al área superficial de las partículas es pequeña. Por consiguiente la resistencia burbuja líquido puede retardar la velocidad global. La velocidad de reacción total incluye los siguientes procesos en serie:

- a) Transferencia de masa de la concentración global de la burbuja del gas a la interfase burbuja-líquido
- b) Transferencia de masa de la interfase de la burbuja a la fase líquida
- c) Mezclado y difusión en el líquido
- d) Transferencia de masa a la superficie externa del catalizador
- e) Reacción en la superficie catalítica
- f) Transferencia de masa de productos desde la superficie de catalizador hacia el líquido

La elevación de las burbujas de gas junto con la agitación mecánica suele ser suficiente para lograr condiciones uniformes en el líquido. Por lo tanto es posible despreciar la resistencia de la etapa c. La velocidad de todas las etapas es igual cuando existe estado estable y esa igualdad permite la eliminación de las concentraciones en la interfase. Si se supone una reacción catalítica de primer orden (suposición que es consistente con la ecuación de velocidad que se empleó para modelar el sistema, y que se discutirá en el Capítulo 2) la velocidad por unidad de volumen de suspensión, libre de burbujas se puede expresar como:

$$r_v = k a_c C_s \quad \text{Reacción en la superficie} \quad (26)$$

Donde a_c es el área externa de las partículas catalíticas por unidad de volumen de líquido, k es la constante aparente de reacción de primer orden, C_s es la concentración del reactante

en la superficie catalítica. También se pueden expresar las siguientes velocidades para los procesos de transferencia de masa

$$r_v = k_g a_g (C_g - C_{ig}) \quad \text{del gas global a interfase de la burbuja} \quad (27)$$

$$r_v = k_L a_g (C_{iL} - C_L) \quad \text{de la interfase de burbuja al líquido global} \quad (28)$$

$$r_v = k_C a_C (C_L - C_S) \quad \text{del gas global a interfase de la superficie catalítica} \quad (29)$$

Donde a_g es el área interfacial burbuja-líquido por unidad de volumen de líquido libre de burbujas, k_g , k_L , y k_C son los coeficientes apropiados de transferencia de masa. Estas ecuaciones pueden combinarse con la ley de Henry, $C_{ig} = HC_{iL}$. Introduciendo la ley de Henry dentro de la ecuación (26) y multiplicando por H las ecuaciones (27), (28) y (29), y reordenando se obtiene:

$$\frac{r_v}{k_g a_g} = (C_g - HC_{iL}) \quad (30)$$

$$\frac{r_v H}{k_L a_g} = (HC_{iL} - HC_L) \quad (31)$$

$$\frac{r_v H}{k_C a_C} = (HC_L - HC_S) \quad (32)$$

$$\frac{r_v H}{k a_c} = HC_S \quad (33)$$

Sumando las ecuaciones (30) a (33) se obtiene la velocidad únicamente en términos de la concentración del reactante en el gas

$$r_v = k_o a_c C_g \quad (34)$$

donde

$$\frac{1}{k_o} = \frac{a_c}{a_g} \left(\frac{1}{k_g} \right) + \frac{a_c}{a_g} \left(\frac{H}{k_L} \right) + H \left(\frac{1}{k_C} + \frac{1}{k} \right) \quad (35)$$

No todas las resistencias de la ecuación (35) son significativas. Al emplear oxígeno puro como reactivo, no existe resistencia a la difusión del gas global (en la burbuja) a la interfase burbuja – líquido, y la ecuación se reduce a:

$$\frac{1}{k_o H} = \frac{a_c}{a_g} \left(\frac{1}{k_L} \right) + \left(\frac{1}{k_C} + \frac{1}{k} \right) \quad (36)$$

En este tipo de reactores es deseable evaluar el efecto de la agitación sobre k_L . Se pueden emplear los datos de velocidad de reacción para calcular el coeficiente k_L mediante las ecuaciones (34) y (36). Si se combinan estas ecuaciones se obtiene:

$$r_v = \frac{a_c C_g}{H \left(\frac{a_c}{a_g} \left(\frac{1}{k_L} \right) + \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right) \right)} = \frac{C_g}{H \left(\frac{1}{a_g} \left(\frac{1}{k_L} \right) + \left(\frac{1}{a_c} \right) \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right) \right)} \quad (37)$$

Reordenando se obtiene:

$$\frac{C_g}{r_v} = H \left(\frac{1}{a_g} \left(\frac{1}{k_L} \right) + \left(\frac{1}{a_c} \right) \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right) \right) \quad (38)$$

Si las partículas no se aglomeran, a_c es directamente proporcional a la concentración de catalizador, es decir $a_c = AC_{cat}$ y la ecuación 38 se escribe como:

$$\frac{C_g}{r_v} = H \left(\frac{1}{a_g} \left(\frac{1}{k_L} \right) + \left(\frac{A}{C_{cat}} \right) \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right) \right) \quad (39)$$

Al hacer una gráfica de $\frac{C_g}{r_v}$ como función del recíproco de la carga de catalizador, se obtiene una línea recta, donde la pendiente es la resistencia combinada de la transferencia de masa a la superficie catalítica y a la reacción química, y su intersección es la resistencia a la absorción del gas. k_L es afectada por la forma del reactor, el tipo de agitador, el método de introducción del gas y de otras cantidades similares. El coeficiente de transferencia de masa en la interfase sólida puede ser calculado tomando en consideración la siguiente correlación empírica que fue propuesta para reactores fotocatalíticos [Tomasic et al. 2008]:

$$k_c = \frac{Sh D_A}{2R(1-q)} \quad (40)$$

Donde D_A es el coeficiente de difusión molecular, q es la relación del radios de la pared interno del anulo y la pared externa del anulo. Se puede emplear la siguiente correlación para calcular el número de Sherwood

$$Sh = 0.705 \left[\frac{ReR}{L} \right]^{0.43} Sc^{0.56} \quad (41)$$

1.2.10. Intensificación de Procesos

La ingeniería química se enfrenta a enormes desafíos. Estos desafíos están relacionados principalmente con el mejor aprovechamiento de materias primas, el aumento de precios de la energía, y un amplio espectro de cuestiones ambientales y de seguridad. Para hacer frente a esos desafíos se busca un enfoque de intensificación de procesos, que es una de las vías de desarrollo más prometedoras para la industria de procesos químicos y una de las áreas de progreso más importantes para la ingeniería química moderna. El objetivo de la PI, es lograr un proceso que sólo está limitado por su cinética inherente y no por los efectos de la transferencia de masa, calor o su hidrodinámica [Van Gerven, Stankiewicz. 2009]. Para lograr este objetivo, la PI busca cumplir con los siguientes principios

1. Maximizar la eficacia de los eventos intramoleculares e intermoleculares. Según la teoría de las colisiones los factores responsables de la eficacia de un evento de reacción incluyen la frecuencia de las colisiones, la geometría de la molécula, la orientación mutua de las moléculas en el momento de la colisión, y la energía de la colisión. La intensificación del proceso buscará los métodos de ingeniería para controlar mejor estos factores. Para un reactor fotocatalítico se busca encontrar las condiciones para que las moléculas de reactivo puedan tener un mejor contacto con la superficie del catalizador y mejorar así la conversión.
2. Dar a cada molécula la misma experiencia en el procesamiento. Los procesos en los que todas las moléculas se someten a la misma historia, generan productos uniformes con un mínimo de desperdicio. Aquí se trata de homogenizar el tiempo de residencia de cada molécula, evitar zonas muertas, y disminuir los gradientes de temperatura. En el caso de un reactor fotocatalítico se busca que se eviten zonas oscuras donde la radiación no logra excitar a las partículas de catalizador, para tratar de obtener una velocidad de reacción más homogénea en el espacio de reacción.
3. Maximizar los efectos sinérgicos de cada variable de proceso. Es evidente que los efectos sinérgicos se debe buscar y utilizar siempre que sea posible. En este trabajo de investigación se busca encontrar las condiciones de procesos para un reactor

fotocatalíticos que potencialicen el rendimiento de un reactor y promover los efectos sinérgicos de dichas condiciones.

1.2.11. Cansol Multiphysics

Para efectuar la simulación del reactor fotocatalítico se empleó Cansol Multiphysics 4.3 ® y Matlab R2013a. Cansol Multiphysics es un software que utiliza el método de análisis por elementos finitos para el modelado y simulación de problemas científicos y de ingeniería basados en ecuaciones diferenciales de derivadas parciales (PDEs). El programa puede simular virtualmente cualquier proceso físico que se describa mediante PDEs y ecuaciones algebraicas. Cansol Multiphysics 4.3®, cuenta con diferentes módulos, tal como se ilustra en la Figura No. 11.

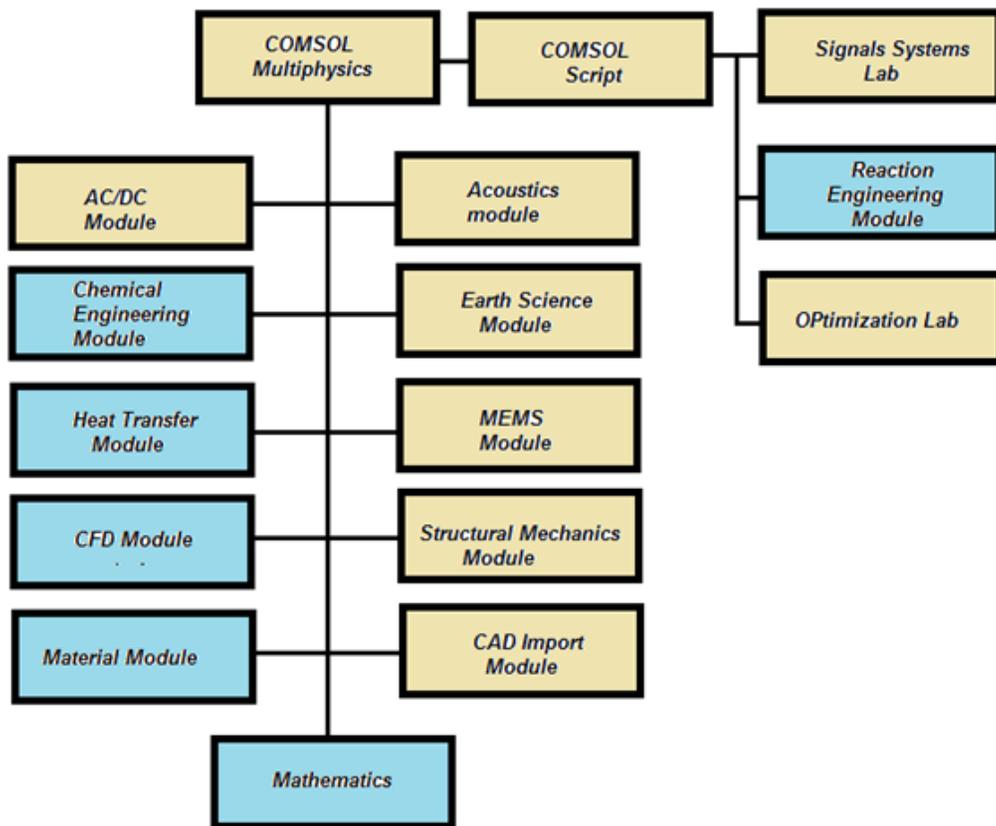


Figura 11. Módulos contenidos en Cansol Multiphysics 4.3®

Comsol Multiphysics® es interdisciplinario, ya que puede combinar las interacciones entre diversos efectos, por ejemplo, acoplando fenómenos de transporte diversos y reacciones químicas, lo cual lo hace adecuado como herramienta de este proyecto. COMSOL Multiphysics 4.2® contiene un módulo para ingeniería química (Chemical Engineering Module), que incluye el balance de flujo, balance de energía y balance de masa. El módulo de análisis de la dinámica de fluidos, CFD, describe la dinámica de fluidos dentro del reactor. También es posible establecer modelos propios para resolver ecuaciones diferenciales, establecer ecuaciones auxiliares, para describir procesos que no están ya predefinidos en el Software. Este Módulo es importante para el proyecto, ya que puede emplearse para resolver la ecuación de transferencia de la radiación, (RTE). Todos estos modelos se pueden acoplar y funcionar simultáneamente para tener una descripción completa del proceso. Utilizar este Software permite realizar estudios rápidos y fiables, optimizar el diseño de equipos de proceso, experimentar diferentes diseños y parámetros con el fin de minimizar el trabajo experimental y de esta manera reducir los costos. Comsol Multiphysics 4.3® permite, una vez el problema resuelto, visualizar muchos aspectos del problema como las variables por sí mismas, dependiendo del caso que está resolviendo (concentraciones, temperaturas, velocidades, etc) para cualquier expresión. Se pueden también visualizar gráficamente los flujos, combinar superficies y contornos.

1.3. Planteamiento del problema

Los procesos fotocatalíticos han demostrado su efectividad como procesos de oxidación avanzada. Sin embargo, el diseño y escalado de los reactores fotocatalíticos es difícil debido a que el rendimiento del reactor es afectado por diferentes factores y fenómenos que ocurren dentro del reactor fotocatalítico. Por lo tanto, es deseable contar con herramientas computacionales que permitan analizar el efecto de variar factores, tales como la radiación, potencia de lámpara, etc. sobre la conversión. Por este motivo, la tarea que atañe a este trabajo de investigación es proporcionar una herramienta computacional que permita facilitar el análisis ingenieril de reactores fotocatalíticos cilíndricos con lámpara ubicada en el eje axial del reactor.

1.4. Justificación

El modelado y simulación pueden orientar la investigación experimental, para mejorar el rendimiento del reactor fotocatalítico. La herramienta computacional que se obtendrá, va a permitir evaluar el efecto de diversos factores como la velocidad de agitación, la radiación y las dimensiones del reactor fotocatalítico, proponer cambios en el diseño del reactor, sin necesidad de recurrir a prototipos físicos y facilitar el proceso de escalado del reactor fotocatalítico. Esto contribuye a mejorar los diseños de los reactores fotocatalíticos para maximizar su rendimiento.

1.5. Hipótesis

El modelado matemático y la simulación de un reactor fotocatalítico permite el estudio del efecto que tienen sobre la velocidad de reacción las siguientes variables: carga de catalizador, velocidad de agitación, potencia de la lámpara y dimensiones del reactor.

1.6. Objetivo General

Realizar el modelado y la simulación de un reactor químico en estado no estacionario, a partir de datos experimentales previamente obtenidos de la oxidación fotocatalítica de alcohol bencílico hacia benzaldehído, mediante el software Comsol Multiphysics 4.3®, para predecir el efecto de la carga de catalizador, potencia de la lámpara, agitación y del diámetro del reactor sobre la conversión.

1.7. Objetivos específicos

- Definir el modelo matemático de un reactor por lotes para la reacción fotocatalítica de la oxidación de alcohol bencílico.
- Generar rutinas computacionales para resolver los modelos propuestos
- Determinar mediante la simulación el efecto de cada uno de los parámetros evaluados sobre la conversión.

Capítulo 2

- Metodología

Capítulo 2. Metodología

2.1. Dispositivos

En el presente trabajo de investigación se emplearon datos obtenidos en un reactor fotocatalítico anular, en estado no estacionario, con agitación mecánica. Para la simulación, se emplearon datos que fueron extraídas de investigaciones realizadas previamente.

- Investigaciones de Moreira, con un reactor fotocatalítico anular empleando dos diferentes catalizadores de TiO_2 (DP 25 y Anatasa) en suspensión, y la lámpara se encuentra montada al centro del ánulo (Tabla 1) [Moreira, 2011] El reactor empleado por Moreira se ilustra en la Figura 12.
- Investigaciones realizadas por Hurtado, quien empleó un reactor fotocatalítico no anular con catalizador de LiVMoO_6 en suspensión y la lámpara se encuentra sumergida en el medio de reacción (Tabla 2), [Hurtado, 2010]. El reactor fotocatalítico empleado por Hurtado está hecho de vidrio Pyrex, con un volumen de reacción de 30 mL. La fuente de radiación es una lámpara de mercurio de 8 W que proporciona radiación de 254nm. [Hurtado, 2010]. El dispositivo empleado por Hurtado se muestra en la Figura 13.

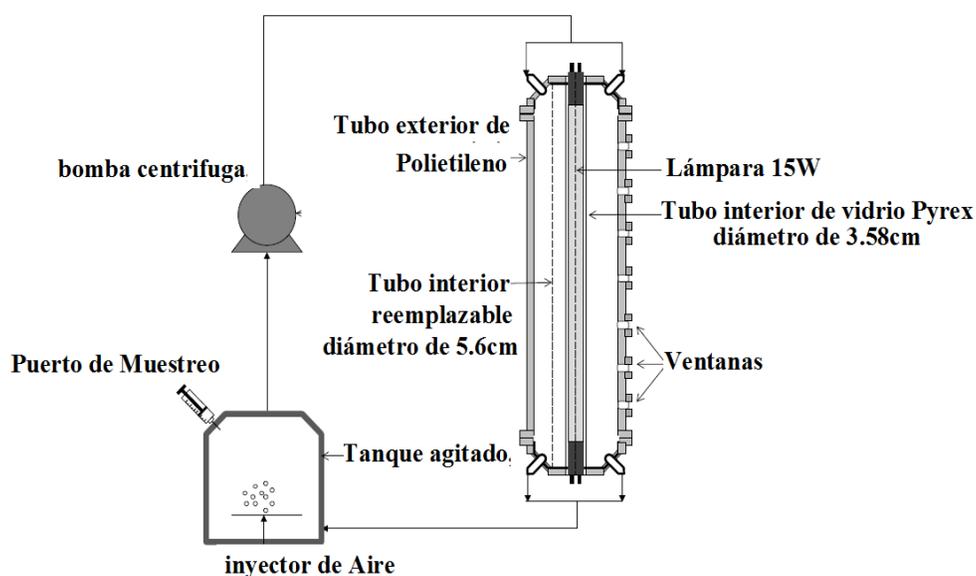


Figura 12 Reactor fotocatalítico empleado en Investigaciones de Moreira [Moreira 2011]

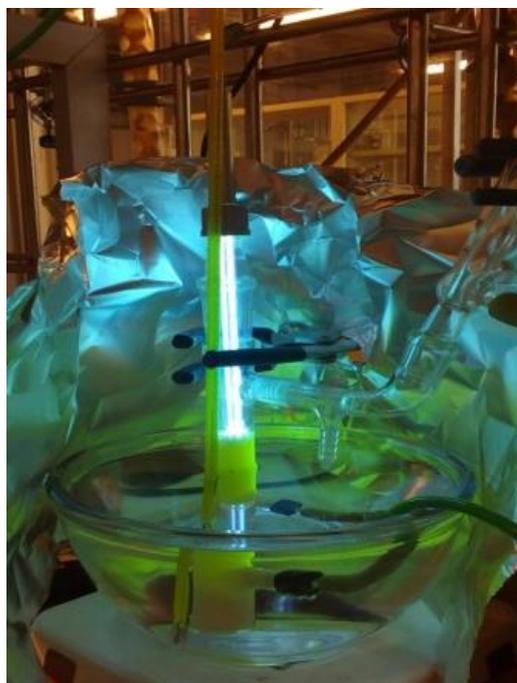
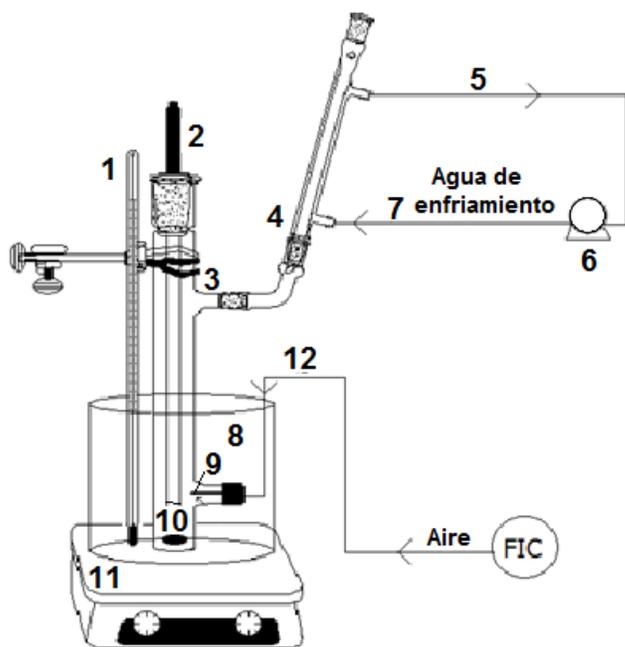


Figura 13. Reactor fotocatalítico empleado y elementos auxiliares: 1. Termómetro; 2. Lámpara UV; 3. Reactor; 4. Condensador; 5-7. Tuberías de agua de enfriamiento; 6. Bomba; 8. Baño de agua; 9. Distribuidor de gas; 10. Agitador magnético; 11. Plancha de calentamiento; 12. Tubería del Compresor (Hurtado, 2010)

Tabla 1. Datos de Dispositivo empleado por Moreira [Moreira, 2011]

Características del catalizador			
TiO ₂	Anatasa	σ_{λ}	$3.1149C_{\text{Cat}}$ (1/m)
		κ_{λ}	$0.3957C_{\text{cat}}$ (1/m)
TiO ₂	DP 25	σ_{λ}	$5.6077 C_{\text{Cat}}$ (1/m)
		κ_{λ}	$0.6394 C_{\text{Cat}}$ (1/m)
Características de la Lámpara			
Potencia			4 (Watts)
Longitud			0.413 (m)
Características del Reactor			
Longitud			0.445 (m)
Radio Interno			0.01755 (m)
Radio Externo			0.0444 (m)

Tabla 2. Datos de dispositivo empleado por Hurtado [Hurtado, 2010]

Características del catalizador		
LiVMoO_6	σ_λ	$0.24128C_{\text{Cat}} \text{ (1/m)}$
	κ_λ	$0.03092C_{\text{cat}} \text{ (1/m)}$
Características de la Lámpara		
Potencia	8 (Watts)	
Longitud	0.2 (m)	
Características del Reactor		
Longitud	0.23 (m)	
Radio Externo	0.0.025 (m)	

La simulación se realizó empleando los Software Comerciales Comsol Multiphysics®, y Matlab R2013a®. La ejecución de los programas fue en una computadora con una memoria interna de 8 GB, con un procesador AMD A6-4400M APU, 2.7 GHz.

Para establecer el modelado matemático del reactor fotocatalítico con catalizador en suspensión, se consideró un modelo heterogéneo basado en las siguientes suposiciones

- a) Estado transitorio
- b) Condiciones isotérmicas
- c) Catalizador en suspensión
- d) Fluido Newtoniano
- e) Mezclado adecuado. El mezclado se mejora con la agitación y por el burbujeo de la corriente de aire.
- f) La concentración de catalizador es homogénea en todo el espacio de reacción
- g) Los fotones son absorbidos únicamente por las partículas de catalizador
- h) Reacción heterogénea en la superficie catalítica
- i) El oxígeno proviene de la corriente de aire y es alimentado constantemente

2.2. Método de Montecarlo

Para este método, el espacio de reacción debe de ser dividido en pequeñas celdas o elementos diferenciales, y se calcula el número de eventos de absorción que ocurren en cada incremento de volumen diferencial. El método de Montecarlo emplea las siguientes suposiciones [J. Moreira 2011]:

- a) La emisión de fotones desde la lámpara es uniforme y direccionalmente independiente
- b) Los choques de fotones son considerados elásticos
- c) Los fotones que alcanzan la pared exterior del reactor son considerados absorbidos por la pared del reactor, por lo tanto su trayectoria termina en la pared del reactor.
- d) Los procesos de emisión, dispersión y absorción son considerados en estado estacionario
- e) Los fotones viajan en línea recta mientras no exista una interacción con la superficie de catalizador

Los pasos a seguir para realizar el método de Montecarlo son los siguientes [Moreira 2010, Moreira et al. 2011]:

- 1) Dividir el espacio de reacción en pequeñas celdas o elementos diferenciales de volumen
- 2) Determinar el número de fotones que serán emitidos de acuerdo con la potencia de la lámpara.
- 3) El proceso empieza cuando un fotón es emitido desde la fuente. La localización desde la cual el fotón es emitido está determinado por dos números aleatorios, $R1$ y $R2$. El primero establece la localización sobre el eje z de la lámpara, mientras que el segundo fija la posición sobre la circunferencia de la lámpara.
- 4) La dirección en la cual el fotón es emitido se establece en coordenadas esféricas, mediante 2 coordenadas angulares: cenital (θ) y azimutal (ϕ). Si se asume una dispersión isotrópica ($g=0$) estos ángulos se establecen mediante dos números aleatorios $R3$ y $R4$:

$$\theta = \arccos(2R3 - 1) \quad \& \quad \phi = 2\pi R4 \quad (42)$$

- 5) Para modelar el fenómeno de dispersión no isotrópica se emplea la función de fase HG. El coseno del ángulo cenital se calcula con la siguiente expresión

$$\cos(\theta) = \frac{1}{2g} \left(1 + g^2 - \left(\frac{1-g^2}{1-g+2gR3} \right)^2 \right) \quad \text{si } g \neq 0 \quad (43)$$

Con lo cual los ángulos cenital y azimutal son determinados como.

$$\theta = \arccos(\cos(\theta)) \quad \& \quad \phi = 2\pi R4 \quad (44)$$

- 6) Una vez que el fotón es emitido, éste viaja una distancia l antes de que ocurra alguna interacción con las partículas de catalizador (absorción o dispersión). La probabilidad de que el fotón viaje esa distancia l está relacionada con otro número aleatorio $R5$

$$l = -\frac{1}{\beta} \ln(R5) \quad (45)$$

- 7) La localización del fotón en un punto A después de viajar la distancia l , queda determinada en coordenadas cartesianas mediante las siguientes expresiones [Changrani, 1999]:

$$x_i = x_{i-1} + l \sin(\theta) \cos(\phi); \quad y_i = y_{i-1} + l \sin(\theta) \sin(\phi); \quad z_i = z_{i-1} + l \cos(\theta) \quad (46)$$

- 8) Cuando el fotón viaja la distancia l y choca con una partícula de catalizador puede ser absorbido o dispersado. Este paso involucra la probabilidad de que el fotón sea absorbido. Dicha probabilidad está determinada por un nuevo número aleatorio $R6$ y el coeficiente de dispersión de albedo ω . Si $(\omega > R6)$ el fotón es absorbido. Si $(\omega < R6)$ el fotón dispersado y se debe calcular su nueva posición regresando al paso 5.
- 9) El historial de un fotón termina cuando es absorbido o cuando sale del medio de reacción, y se debe considerar un nuevo fotón y regresar al paso 3.
- 10) La LVRPA se calcula contabilizando el número de eventos de absorción en cada elemento de volumen y dividiéndolos entre el volumen de dicho elemento.

Para realizar las simulaciones del presente trabajo se realizaron rutinas en MATLAB R2013a. Se eligió dividir el espacio de reacción en 40,000 elementos de volumen y se consideraron 10×10^6 fotones. En la Figura 14 se muestra un diagrama de flujo para realizar el método de Montecarlo.

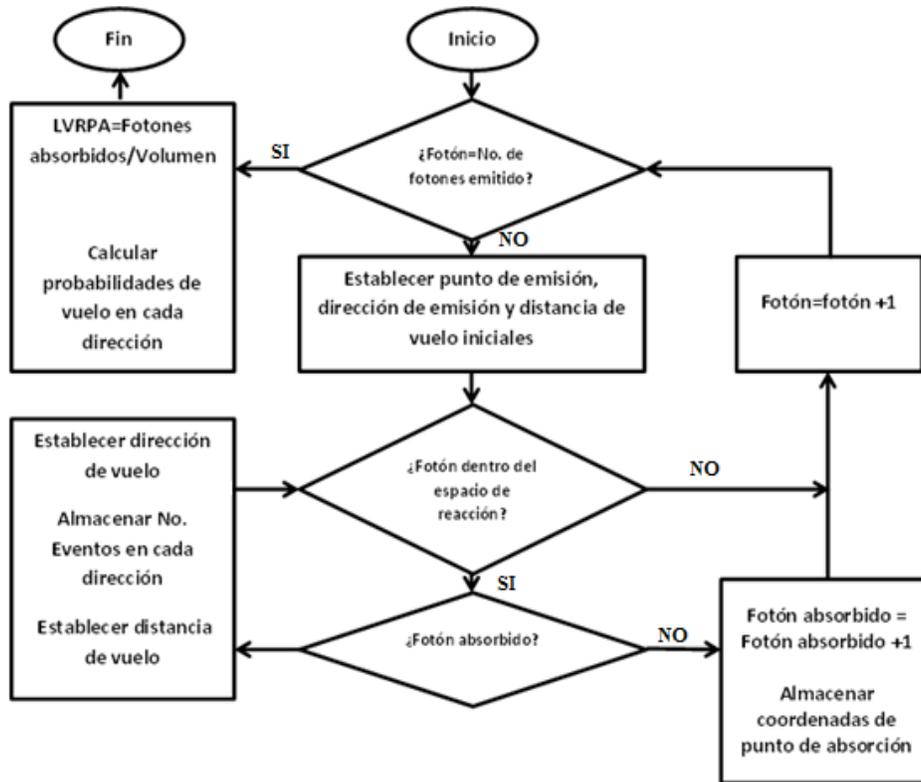


Figura 14. Diagrama de Flujo para el método de Montecarlo

2.3.Cálculo de probabilidades de dispersión

Una vez que se ha efectuado el evento de dispersión i , se obtienen las coordenadas del nuevo evento $i+1$, ya sea de absorción o de dispersión. Con la posición $i+1$ y la posición i se calcula el incremento de radio y de altura que sufrió el fotón entre los eventos. Conociendo los incrementos y la distancia recorrida entre ambos eventos se puede calcular un ángulo de dispersión con respecto a la coordenada radial (Figura 15). De acuerdo con la Figura 15, el ángulo de dispersión está dado por:

$$\theta_i = \text{asin}\left(\frac{\Delta Z}{C}\right) \quad (47)$$

Donde C es la distancia entre un evento y otro, y ΔZ es el incremento en la coordenada axial. Se debe tomar en cuenta que θ_i no se trata del ángulo reducido. Se considera que el fotón es dispersado en las diferentes direcciones de acuerdo con los límites mostrados en la Figura 16. La probabilidad de dispersión en una dirección se calcula como:

$$p_i = \frac{\text{evento en direccion } i}{\text{total de eventos}} \quad (48)$$

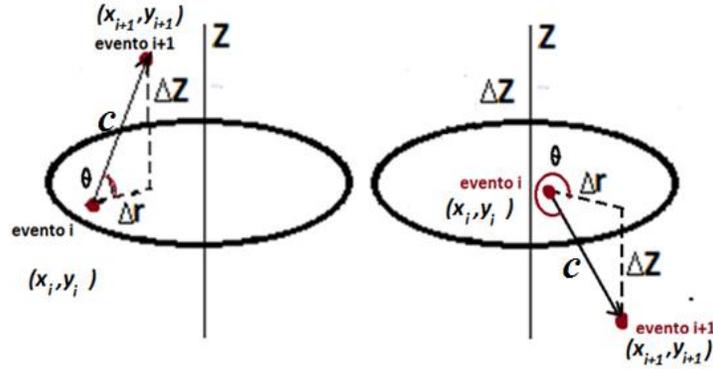


Figura 15. Posiciones entre dos eventos y ángulo de dispersión

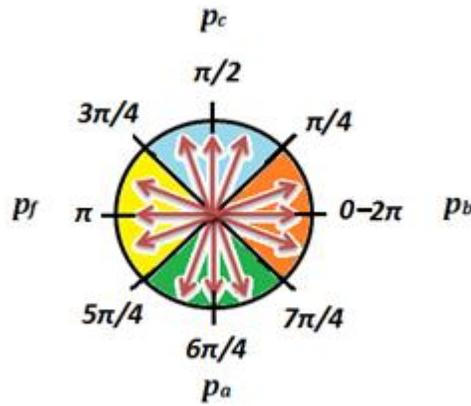


Figura 16. Límites para determinar direcciones de dispersión

2.4. Modelos de Dos y de Seis Flujos

En la bibliografía existen numerosos artículos que presentan las ecuaciones de los Modelos de Dos (TFM) y de Seis Flujos (SFM) [Li puma 2001; Li Puma 2005, Li Puma y Yue, 2008; Li puma y Brucato 2007]. Tales ecuaciones son expresiones algebraicas que contienen tanto a los parámetros de absorción y dispersión de fotones además de numerosos parámetros geométricos. Con estos modelos la LVRPA se calcula como:

$$LVRPA_{r,z} = \frac{I_0}{\lambda_{\omega_{corr}} \omega (1-\gamma)} \frac{\eta}{r^*} \left[(\omega_{corr} - 1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}) \exp\left(-\frac{R(r^*-\eta)}{\lambda_{\omega_{corr}}}\right) + \gamma (\omega_{corr} - 1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}) \exp\left(-\frac{R(r^*-\eta)}{\lambda_{\omega_{corr}}}\right) \right] \quad (49)$$

Donde:
$$r^* = \frac{r}{R} \quad (50)$$

$$\lambda_{\omega_{corr}} = \frac{\lambda_0}{a \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}} \quad (51)$$

$$\lambda_0 = (1/\beta \cdot C_{cat}) \quad (52)$$

$$a = 1 - \omega p_f - \frac{4\omega^2 p_s^2}{1 - \omega p_f - \omega p_b - 2\omega p_s} \quad (53)$$

$$b = \omega p_b + \frac{4\omega^2 p_s^2}{1 - \omega p_f - \omega p_b - 2\omega p_s} \quad (54)$$

$$\omega_{corr} = a/b \quad (55)$$

$$\gamma = \frac{1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}}{1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}} \exp\left(-\frac{2R(1-\eta)}{\lambda_{\omega_{corr}}}\right) \quad (56)$$

$$\tau = (\sigma + \kappa)c_{cat}\delta = (\sigma + \kappa)c_{cat}R(1 - \eta) \quad (57)$$

$$\tau_{app} = \tau \sqrt{1 - \omega^2} \quad (58)$$

Los parámetros ω_{corr} , γ dependen de la configuración del reactor. Para aplicar el método se construye una malla sobre el espacio de reacción como se muestra en la Figura 18. Sobre cada uno de los nodos se calcula la radiación incidente mediante las ecuaciones del modelo y posteriormente se realiza el cálculo de la LVRPA.

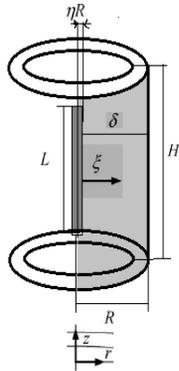


Figura 17. Geometría del reactor y nomenclatura empleada en los Métodos de Dos y Seis Flujos (Li Puma 2007)

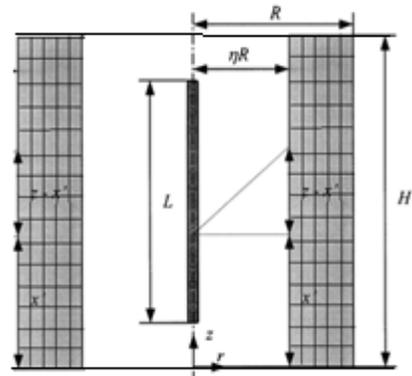


Figura 18. Malla para realizar Métodos de Dos y Seis Flujos (Li Puma 2007)

2.5. Modelo de Cuatro Flujos en coordenadas cilíndricas

En este trabajo de investigación se propone un nuevo modelo simplificado de absorción y dispersión de la radiación, en el cual la radiación incidente en un punto dado dentro del espacio de reacción, se toma como la suma del flujo de radiación que viaja desde la fuente hacia ese punto y el flujo de radiación que proviene de la retro dispersión en las dos direcciones radiales y las dos axiales. El balance se realiza en elementos diferenciales de volumen en forma de envolventes en coordenadas cilíndricas, y el flujo de fotones ocurre solo en dirección radial y axial, tal como el que se muestra en la Figura 19, donde G es el flujo de fotones que pueden entrar al elemento de volumen desde la fuente, g_b , el flujo de radiación que entra al elemento por retro dispersión y g_a y g_c representan los flujos de radiación que entran por las paredes superior e inferior del elemento de volumen respectivamente, p_f, p_b, p_a, p_c representan las probabilidades de dispersión en las direcciones correspondientes. Los valores de dichas probabilidades se discutirán en el siguiente capítulo. El número de partículas de catalizador y el área de la partícula de catalizador se representan como n_p y a_p respectivamente.

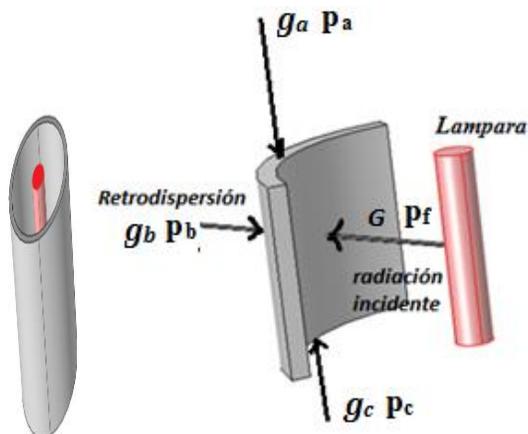


Figura 19. Representación del elemento diferencial de volumen y las direcciones de los fotones dispersados en el modelo de cuatro flujos en coordenadas cilíndricas

Para establecer el Modelo de Cuatro Flujos se hace un balance de fotones en la dirección radial hacia adelante, en función de G , el cual se puede escribir como

$$\{\text{entrada de fotones}\} - \{\text{salida de fotones}\} = \{\text{absorción de fotones}\} \quad (59)$$

Lo que equivale a:

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de radiación} \\ \text{de entrada} \\ \text{proveniente de la fuente} \\ \text{en la pared situada en } r \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de radiación} \\ \text{de salida} \\ \text{proveniente de la fuente} \\ \text{en la pared situada en } r + \Delta r \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de radiación} \\ \text{de entrada} \\ \text{por dispersión en la} \\ \text{pared situada en } r + \Delta r \end{array} \right\} + \\
 & \left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de radiación} \\ \text{de entrada} \\ \text{por dispersión en la pared} \\ \text{superior} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de radiación} \\ \text{de entrada} \\ \text{por dispersión en la} \\ \text{pared inferior} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de radiación} \\ \text{de salida} \\ \text{proveniente de la fuente} \\ \text{por dispersión} \end{array} \right\} = \\
 & \left\{ \begin{array}{l} \text{Radiación absorbida} \\ \text{en} \\ \text{el elemento de volumen} \end{array} \right\} \quad (60)
 \end{aligned}$$

Dichos términos se calculan como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de radiación de entrada} \\ \text{proveniente de la fuente} \\ \text{en la pared situada en } r \end{array} \right\} = G(2\pi r \Delta z)|_r \quad (61)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de radiación de salida} \\ \text{proveniente de la fuente} \\ \text{en la pared situada en } r + \Delta r \end{array} \right\} = G(2\pi r \Delta z)|_{r+\Delta r} \quad (62)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de radiación} \\ \text{de entrada por} \\ \text{retrodispersión} \\ \text{en la} \\ \text{pared posterior} \end{array} \right\} = \left(\begin{array}{l} \text{flujo de} \\ \text{radiación} \end{array} \times \text{volumen} \right) \left(\begin{array}{l} \text{probabilidad de} \\ \text{choque} \\ \text{con partículas} \\ \text{de catalizador} \end{array} \right) = g_b \omega (2\pi r \Delta r \Delta z) (n_p a_p p_b) \quad (63)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de radiación} \\ \text{de entrada por} \\ \text{retrodispersión} \\ \text{en la} \\ \text{pared inferior} \end{array} \right\} = \left(\begin{array}{l} \text{flujo de} \\ \text{radiación} \end{array} \times \text{volumen} \right) \left(\begin{array}{l} \text{probabilidad} \\ \text{de choque} \\ \text{con las partículas} \\ \text{de catalizador} \end{array} \right) = g_c \omega (2\pi r \Delta r \Delta z) (n_p a_p p_c) \quad (64)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de radiación} \\ \text{de entrada por} \\ \text{retrodispersión} \\ \text{en la} \\ \text{pared superior} \end{array} \right\} = \left(\begin{array}{l} \text{flujo de} \\ \text{radiación} \end{array} \times \text{volumen} \right) \left(\begin{array}{l} \text{probabilidad} \\ \text{de choque con} \\ \text{las partículas} \\ \text{de catalizador} \end{array} \right) = g_a \omega (2\pi r \Delta r \Delta z) (n_p a_p p_a) \quad (65)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{flujo de radiación} \\ \text{de salida} \\ \text{proveniente} \\ \text{de la fuente} \\ \text{por dispersión} \end{array} \right\} = \left(\begin{array}{l} \text{fracción} \\ \text{de radiación} \end{array} \times \text{volumen} \right) \left(\begin{array}{l} \text{probabilidad} \\ \text{de choque con} \\ \text{las partículas} \\ \text{y salir por} \\ \text{dispersión} \end{array} \right) = \\
 G \left((n_p a_p) (\omega p_a + \omega p_b + \omega p_c) \right) (2\pi r \Delta r \Delta z) \quad (66)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{radiación} \\ \text{proveniente} \\ \text{de la fuente} \\ \text{que se absorbe} \end{array} \right\} = \left(\begin{array}{l} \text{fracción} \\ \text{de radiación} \\ \text{absorbida} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{probabilidad} \\ \text{de chocar con} \\ \text{las partículas} \\ \text{y se absorba} \end{array} \right) (\text{volumen}) = G(1 - \omega)(n_p a_p)(2\pi r \Delta r \Delta z) \quad (67)$$

Por lo que el balance resulta en:

$$G(2\pi r\Delta z)|_r - G(2\pi r\Delta z)|_{r+\Delta r} + g_b\omega(2\pi r\Delta r\Delta z)(n_p a_p p_b) + g_a\omega(2\pi r\Delta r\Delta z)(n_p a_p p_b) + g_c\omega(2\pi r\Delta r\Delta z)(n_p a_p p_c) - G(n_p a_p (\omega p_a + \omega p_b + \omega p_c))(2\pi r\Delta r\Delta z) = G(1 - \omega)(n_p a_p)(2\pi r\Delta r\Delta z) \quad (68)$$

Dividiendo entre $(2\pi r\Delta r\Delta z)(n_p a_p)$, reordenando, aplicando $\lim_{\Delta r \rightarrow 0}$

$$\frac{d(rG)}{dr} = \left(\frac{1}{n_p a_p}\right) \left(r\omega(g_b p_b + g_a p_a + g_c p_c) - rG(\omega p_b + \omega p_a + \omega p_c + (1 - \omega))\right) \quad (69)$$

Además, la suma de las probabilidades de dispersión en las 4 direcciones consideradas y la probabilidad de absorción de fotones dentro del elemento diferencial de volumen debe ser igual a la unidad, es decir:

$$\omega p_b + \omega p_a + \omega p_c + \omega p_f + (1 - \omega) = 1 \quad (70)$$

El término $(1/\frac{1}{n_p a_p})$ es la longitud característica de extinción, y de acuerdo con Li Puma (2004) este valor puede ser remplazado por el inverso del coeficiente de extinción volumétrico, $(1/\beta \cdot C_{cat})$, que físicamente significa el camino libre medio de los fotones en la suspensión [Li Puma et al. 2004]. Sustituyendo la ecuación (70) en la ecuación (69), se obtiene:

$$\frac{d(rG)}{dr} = \left(\frac{r}{\beta \cdot C_{cat}}\right) \left(\omega(g_b p_b + g_a p_a + g_c p_c) - G(1 - \omega p_f)\right) \quad (71)$$

Haciendo un balance similar en las direcciones restantes de la retrodispersión (radial hacia arriba, axial hacia abajo y axial hacia adelante), se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d(rg_b)}{dr} = \left(\frac{r}{\beta \cdot C_{cat}}\right) \left(\omega(Gp_b + g_a p_c + g_c p_a) - g_b(1 - \omega p_f)\right) \quad (72)$$

$$\frac{d(rg_a)}{dz} = \left(\frac{r}{\beta \cdot C_{cat}}\right) \left(\omega(Gp_c + g_b p_a + g_c p_b) - g_a(1 - \omega p_f)\right) \quad (73)$$

$$\frac{d(rg_c)}{dz} = \left(\frac{r}{\beta \cdot C_{cat}}\right) \left(\omega(Gp_a + g_a p_b + g_b p_c) - g_c(1 - \omega p_f)\right) \quad (74)$$

Las ecuaciones (71) a (74) se deben resolver simultáneamente, aplicando las siguientes condiciones de frontera:

$$G(r = r_{lampara}) = a_{lamp} I_{r,z} \quad (75)$$

$$g_b(r = r_{reactor}) = 0 \quad (76)$$

$$g_a(z = L_{reactor}) = g_c(z = 0) = 0 \quad (77)$$

Además, de acuerdo con el comportamiento contrario de g_a y de g_c se establece que:

$$\frac{d(rg_a)}{dz} = -\frac{d(rg_c)}{dz} \quad (78)$$

Para calcular la LVRPA con el Modelo de Cuatro Flujos se emplea la siguiente expresión:

$$LVRPA = G(\kappa_\lambda) \quad (79)$$

La LVRPA promedio se calcula como:

$$\widehat{LVRPA} = \frac{(\int_V (LVRPA) dV)}{V} \quad (80)$$

Para resolver las ecuaciones diferenciales que constituyen el Modelo de Cuatro Flujos, se empleó el software Comsol Multiphysics®. El primer paso para realizar la simulación fue establecer el dominio gráfico para representar el reactor fotocatalítico. Para facilitar la solución se estableció un modelo 2D simétrico, aprovechando la geometría del sistema, tal como se muestra en la Figura 20. Posteriormente se estableció el tipo de malla a emplear. Esta malla divide el dominio computacional en elementos de volumen discretos. Se empleó una malla fina cercana a la pared de la lámpara y más gruesa conforme se acerca a la pared exterior del reactor, tal como se aprecia en la Figura 20.

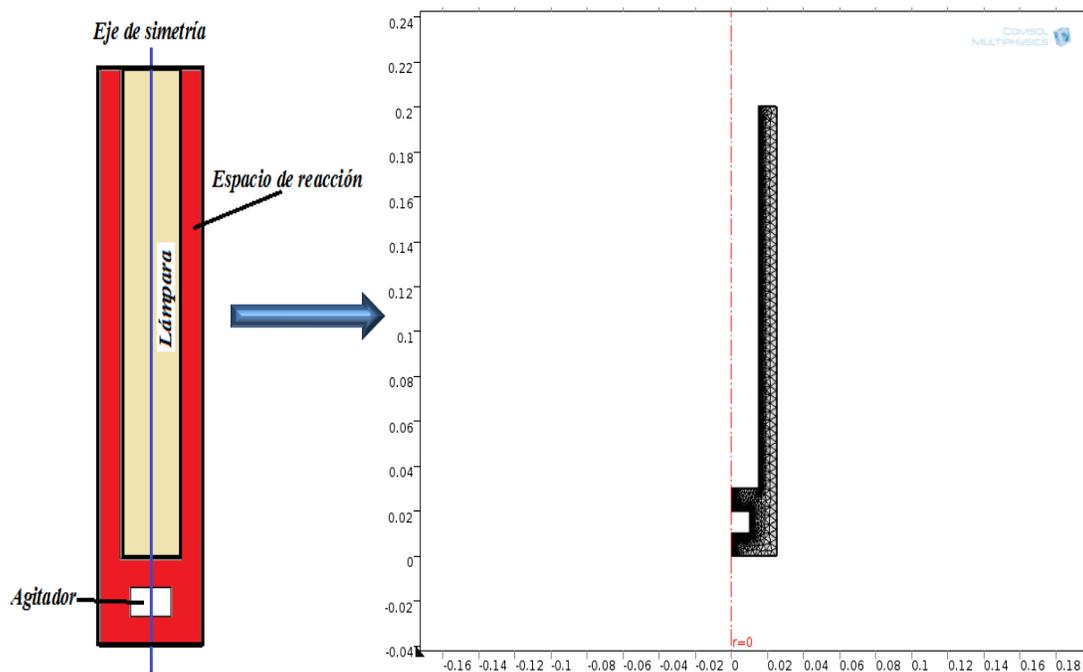
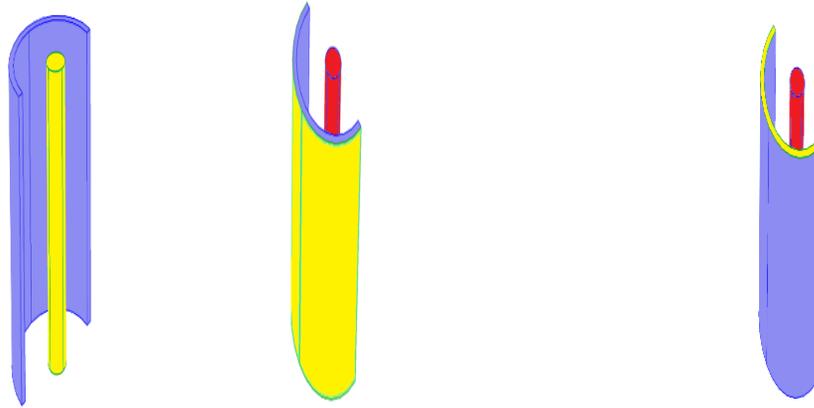


Figura 20. Representación gráfica del reactor fotocatalítico y geometría empleada en Comsol Multiphysics®

Las ecuaciones diferenciales que describen el modelo de cuatro flujos cilíndrico se resolvieron empleando el módulo Mathematics, para resolver ecuaciones diferenciales parciales en forma general. El programa se realizó en coordenadas cilíndricas y se introdujeron las ecuaciones del modelo, las cuales están dadas por las ecuaciones 71 a 79. Las condiciones de frontera se muestran en la Figura 21, donde el color amarillo representa la frontera indicada:



$G(r=r_{lampara}) = I_{r,z}$ $g_b(r=r_{reactor})=0$ $g_{a,c}(z=L_{reactor})=g_{a,c}(z=0) = 0$
 Figura 21. Condiciones de frontera empleadas para el modelo de radiación

2.6. Modelo Hidrodinámico

Para modelar la agitación se aplicó un modelo de agitación en régimen turbulento. Dicho modelo se encuentra precargado en el Modulo Fluid Flow en el apartado ‘Turbulent Flow’ de COMSOL Multiphysics®. Las ecuaciones que rigen este modelo son las Ecuaciones 14, 16, 17, 18 y 19. las cuales fueron discutidas en el Capítulo anterior.

$$\nabla \cdot v = 0 \quad (14)$$

$$\eta_T = \frac{C_\mu k^2}{\varepsilon} \quad (16)$$

$$k = \frac{1}{2} (\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}) \quad (17)$$

$$\rho V \cdot \nabla k = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\rho C_\mu k^2}{\sigma_k \varepsilon} \nabla k \right) \right] + \frac{\rho C_\mu k^2}{\varepsilon} (\nabla V + (\nabla V)^T)^2 - \rho \varepsilon \quad (18)$$

$$\rho V \cdot \nabla \varepsilon = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\rho C_\mu k^2}{\sigma_\varepsilon \varepsilon} \nabla \varepsilon \right) \right] + \rho C_{\varepsilon 1} C_\mu k (\nabla V + (\nabla V)^T)^2 - \rho C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (19)$$

Donde k representa la energía cinética turbulenta, ε representa la velocidad de disipación de la energía cinética turbulenta; v y P representan la velocidad turbulenta promedio y la presión promedio respectivamente. Las variables ρ , μ , η_T representan la densidad, la viscosidad dinámica y cinemática turbulentas respectivamente. C_μ es una constante ajustable del modelo. Los parámetros u, v, w son las velocidades fluctuantes en ejes x, y, z . Las constantes del modelo son $C_\mu = 0.09$; $C_{\varepsilon_1} = 1.44$; $C_{\varepsilon_2} = 1.92$; $\sigma_k = 1$; $\sigma_\varepsilon = 1.3$

Las condiciones frontera empleadas se muestran en la Figura 22. Las fronteras correspondientes a las paredes de la lámpara y de reactor se consideran estáticas, es decir se aplico una condición de ‘No deslizamiento’. La condición de contorno empleada en el software fue: ‘Funciones de Pared’ Donde v_m es la velocidad de la pared. Las fronteras que corresponden a las paredes del agitador se modelaron como ‘Pared deslizante’. Dichas condiciones se expresan como

$$v_m=0 \text{ (en las paredes del reactor)} \qquad v_m=w r \text{ (en las paredes del agitador)} \qquad (81)$$

Donde w es la velocidad angular dada en rpm y r es la coordenada radial.

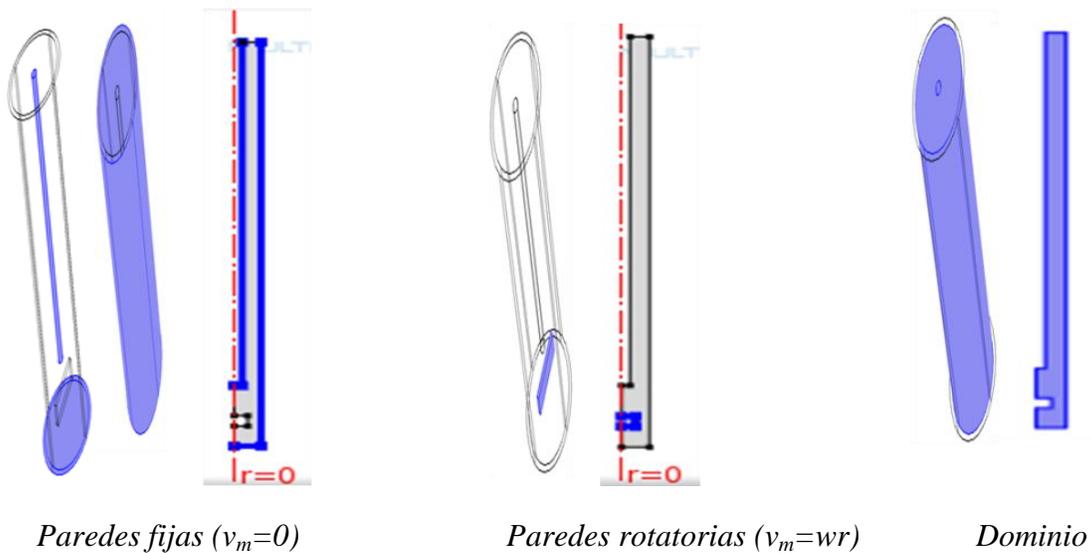


Figura 22. Condiciones frontera para modelo hidrodinámico

2.7. Modelo cinético

Para obtener la expresión cinética que describe la oxidación del alcohol bencílico, (AB), hacia benzaldehído, (BZ), se emplearon datos de concentración en función del tiempo a diferentes cargas de catalizador. Dichos datos fueron obtenidos en una investigación previa realizada por Hurtado empleando el catalizador de LiVMoO_6 [Hurtado, 2010]. Estos datos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 3. Concentración de reactivo C_{AB} (M)

t (h)	Concentración de catalizador $\times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$				
	0.1	1	4	7	10
0	0.16246416	0.18652998	0.165052	0.1691886	0.1588906
1	0.15435516	0.17151059	0.1474659	0.1508059	0.1403804
2	0.14444208	0.1615766	0.1349221	0.1401321	0.1270162
3	0.13839072	0.15344742	0.12726	0.131342	0.1184686
4	0.12677568	0.14897079	0.120123	0.1193833	0.1163486

Para obtener la ecuación cinética se aplicó el método integral de análisis de datos, ensayando diferentes ecuaciones cinéticas. En las figuras 23, 24, 25 y 26 se muestran los ajustes de los datos.

Cinética de orden cero

Para una cinética de orden cero se considera la siguiente ecuación de velocidad, donde k_{ap} es una constante cinética aparente:

$$-\frac{dC_{AB}}{dt} = k_{ap} \quad (82)$$

Por lo tanto, separando variables e integrando se obtiene la siguiente expresión:

$$(C_{AB0} - C_{AB}) = k_{ap}t \quad (83)$$

De acuerdo con la ecuación 81, una gráfica de $C_{AB0} - C_{AB}$ en función de t representa una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente representa el valor de k_{ap} .

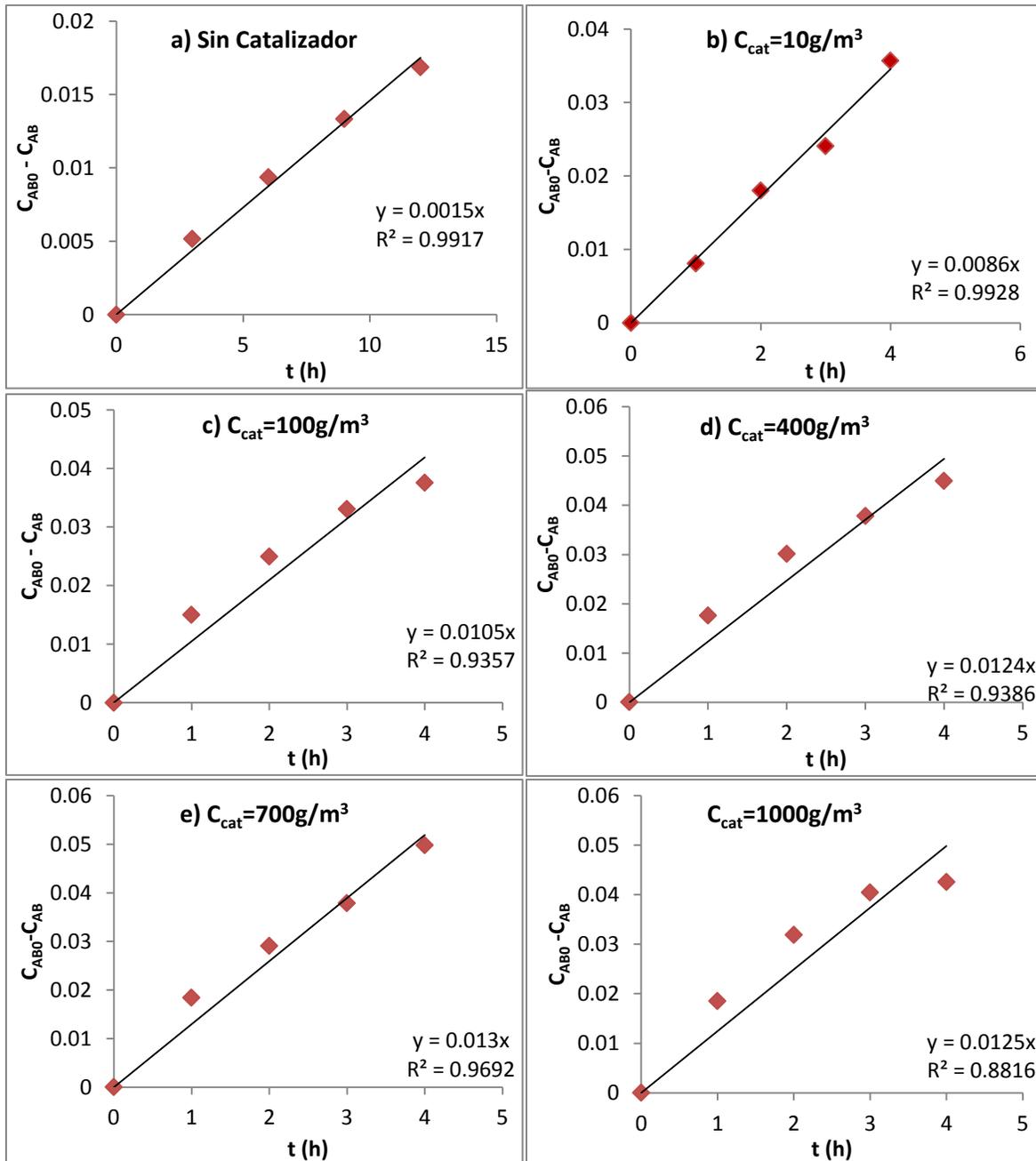


Figura 23. Prueba para una cinética de orden cero con respecto a la concentración

Cinética de primer orden

Para una cinética de primer orden se considera la siguiente ecuación de velocidad, donde k_{ap} es una constante cinética aparente:

$$-\frac{dC_{AB}}{dt} = k_{ap}C_{AB} \quad (84)$$

Que en términos de la conversión se expresa como

$$\frac{dX_{AB}}{dt} = k_{ap}(1 - X_{AB}) \quad (85)$$

Separando variables e integrando se obtiene la siguiente expresión

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_{AB}}\right) = k_{ap}t \quad (86)$$

Según se observa en la ecuación 86, una gráfica de $\ln\left(\frac{1}{1-X_{AB}}\right)$ en función de t representa una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente representa el valor de k_{ap} .

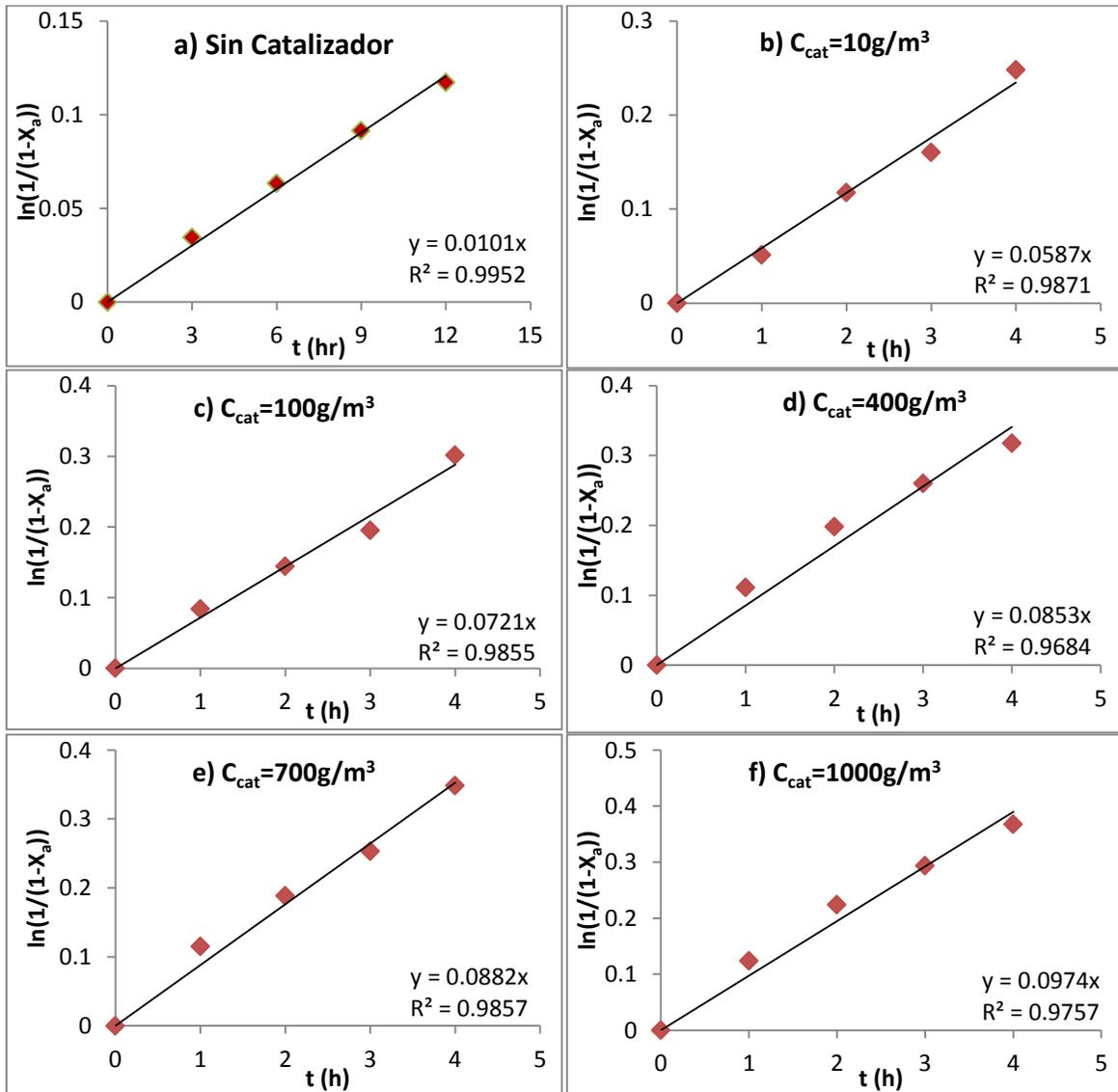


Figura 24. Prueba para una cinética de primer orden con respecto a la conversión

Cinética de segundo orden

Para una cinética de segundo orden se considera la siguiente ecuación de velocidad

$$-\frac{dC_{AB}}{dt} = k_{ap}C_{AB}^2 \quad (87)$$

Que en términos de la conversión se expresa como

$$\frac{dX_{AB}}{dt} = C_{AB0}k_{ap}(1 - X_{AB})^2 \quad (88)$$

Separando variables e integrando se obtiene la siguiente expresión

$$\left(\frac{1}{C_{AB0}}\right)\frac{X_{AB}}{1-X_{AB}} = k_{ap}t \quad (89)$$

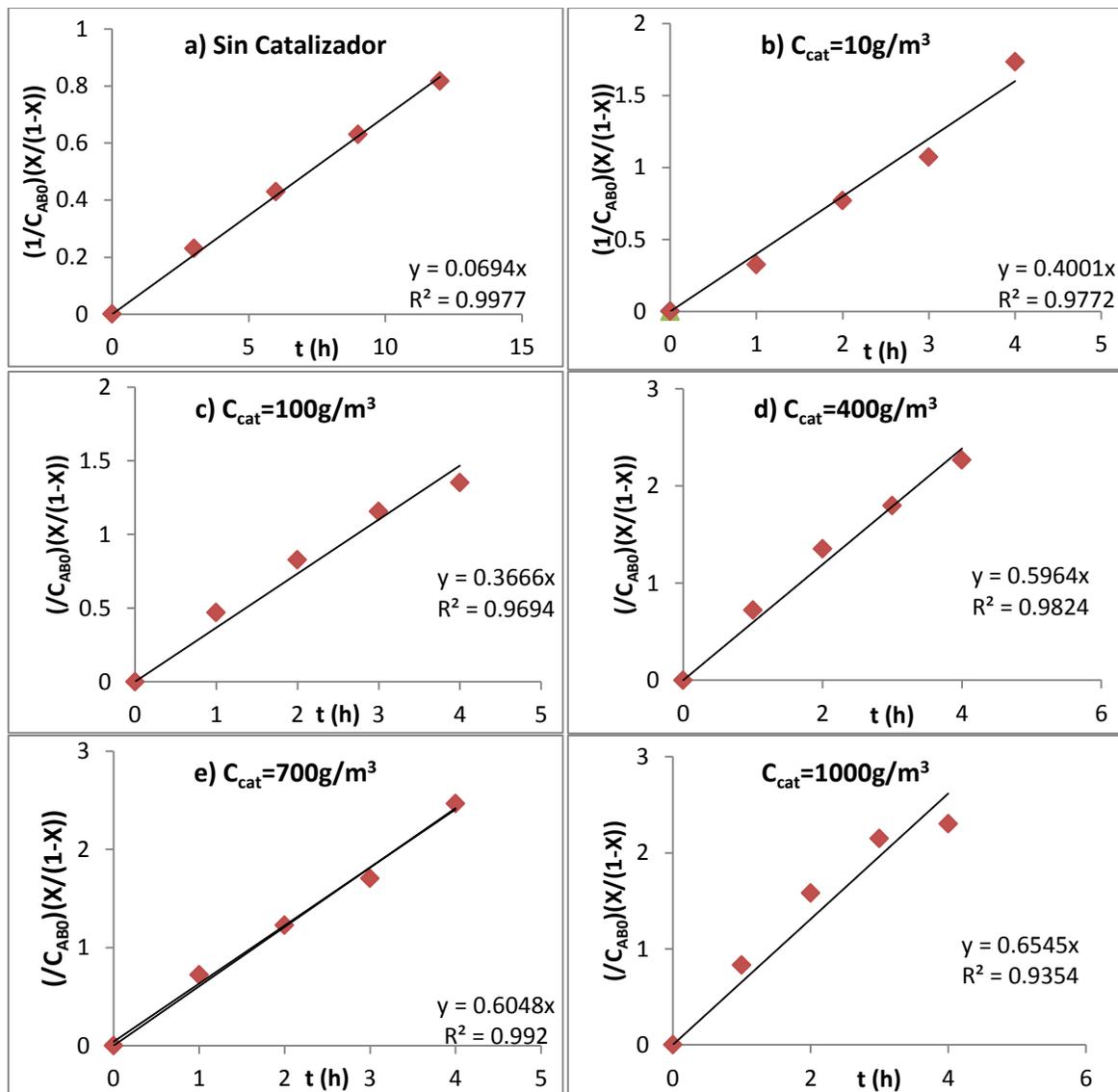


Figura 25. Prueba para una cinética de segundo orden con respecto a la conversión

Cinética del tipo Langmuir – Hinshelwood

Una ecuación de velocidad de tipo Langmuir-Hinshelwood, considerando que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la fracción de superficie cubierta por el alcohol bencílico y el oxígeno. Se asume que el oxígeno y el alcohol bencílico ocupan sitios diferentes y su adsorción es no competitiva [Hurtado, 2013]. La ecuación de velocidad se puede expresar como

$$-\frac{dC_{AB}}{dt} = \frac{k k_1 k_2 C_{AB} C_{O_2}}{(1+k_1 C_{AB})(1+k_2 C_{O_2})} \quad (90)$$

En esta ecuación k es la constante de velocidad, que en fotocatalisis se espera que sea función de la LVRPA. k_1 , k_2 son las constantes de adsorción del alcohol bencílico y del oxígeno respectivamente. Debido a que el oxígeno fue alimentado continuamente al sistema, se considera que su concentración se mantiene constante, por lo que la ecuación 90 se puede reducir a

$$-\frac{dC_{AB}}{dt} = \frac{k_{ap} C_{AB}}{1+k_1 C_{AB}} \quad (91)$$

Donde k_{ap} es una constante de velocidad aparente que depende de la temperatura, la LVRPA, la presión, la potencia de la lámpara, entre otros factores [Hurtado, 2013]. Separando variables e integrando produce

$$\ln\left(\frac{C_{AB0}}{C_{AB}}\right) + k_1 (C_{AB0} - C_{AB}) = k_{ap} t \quad (92)$$

Para linealizar, se reacomoda la ecuación 92 como

$$\frac{\left(\ln\left(\frac{C_{AB0}}{C_{AB}}\right)\right)}{(C_{AB0}-C_{AB})} = -k_1 + \frac{k_{ap} t}{(C_{AB0}-C_{AB})} \quad (93)$$

Según se observa en la ecuación 93, una gráfica de $\frac{\left(\ln\left(\frac{C_{AB0}}{C_{AB}}\right)\right)}{(C_{AB0}-C_{AB})}$ en función de $\frac{t}{(C_{AB0}-C_{AB})}$ representa una línea recta cuya pendiente representa el valor de k_{ap} y su ordenada al origen es $-k_1$,

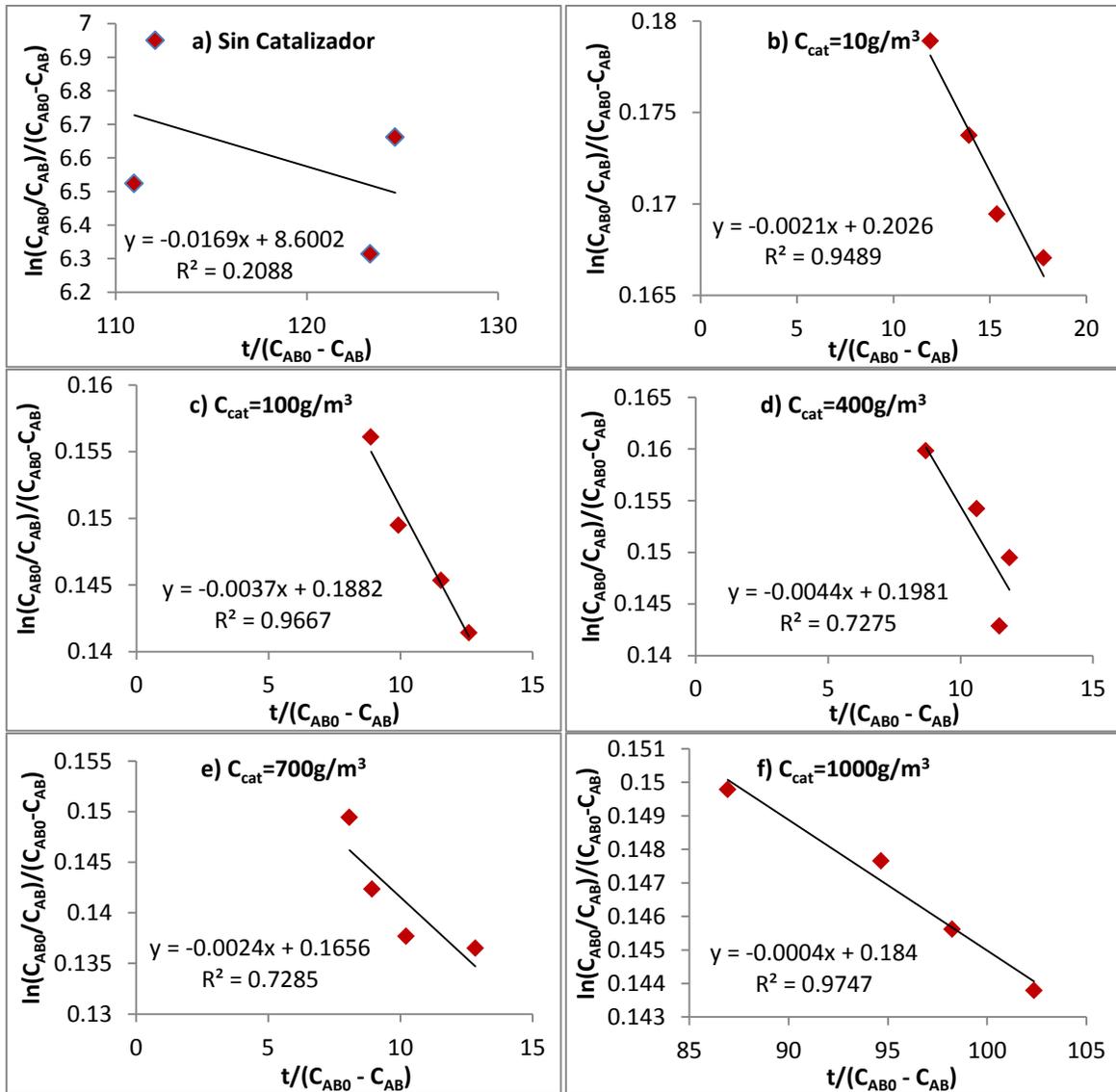


Figura 26. Prueba para ecuación cinética del tipo Langmuir–Hinshelwood, (ecuación 93)

De acuerdo con las gráficas 23, 24, 25 y 26 se observa que los datos se podrían ajustar mejor a una cinética de primer orden, para todas las cargas de catalizador. Por tal motivo, en este trabajo de Tesis se trabajó con una cinética de primer orden, lo cual es congruente con los datos reportados en la bibliografía aunque con otros catalizadores [Augugliaro et al. 2008; Higashimoto et al. 2009]. Debido a que si existe reacción química incluso sin la presencia de catalizador se debe contemplar esta velocidad de reacción, es decir:

$$\left(\frac{-dC_{AB}}{dt}\right)_{total} = \left(\frac{-dC_{AB}}{dt}\right)_{Sin\ catalizador} + \left(\frac{-dC_{AB}}{dt}\right)_{Con\ catalizador} \quad (94)$$

$$\left(\frac{-dC_{AB}}{dt}\right)_{total} = k_{r1}C_{AB} + k_{r2}C_{AB} = k_{ap}C_{AB} \quad (95)$$

Donde k_{r1} y k_{r2} son las constantes intrínsecas de reacción sin catalizador, y con catalizador, respectivamente. Para establecer la dependencia de la constante aparente de reacción, k_{ap} , con la *LVRPA* se asume que k_{r2} es proporcional a la *LVRPA* de acuerdo con la siguiente relación:

$$k_{r2} = k_{r3}f(LVRPA) = k_{r3}(LVRPA)^m \quad (96)$$

$$k_{ap} = k_{r1} + k_{r3}f(LVRPA) = k_{r1} + k_{r3}(LVRPA)^m \quad (97)$$

Reordenando y aplicando logaritmos, la ecuación (87) se expresa como:

$$\ln(k_{ap} - k_{r1}) = \ln(k_{r3}) + m \ln(LVRPA) \quad (98)$$

Una gráfica de $\ln(k_{ap} - k_{r1})$ contra $\ln(LVRPA)$ es una línea recta cuya pendiente determina el orden de la *LVRPA* y su ordenada al origen es $\ln(k_{r3})$, donde k_{r3} es la constante intrínseca de reacción, independiente de la *LVRPA*. Empleando el método de cuatro flujos se obtuvieron los valores de *LVRPA* promedio correspondientes a cada concentración de catalizador. En la Tabla 4 se muestran los valores obtenidos de k_{ap} y de *LVRPA* a cada concentración de catalizador.

Tabla 4. Constantes cinéticas de primer orden y valores de *LVRPA* a diferentes cargas de catalizador

$C_{Cat} \text{ (g/m}^3\text{)}$	$k_{ap} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$LVRPA \left(\frac{W}{m^3}\right)$
0	0.0101	0
10	0.0587	630
100	0.075	5300
400	0.0856	13600
700	0.0882	16700
1000	0.09	18000

En la Figura 27 se muestra la gráfica de $\ln(k_{ap})$ en función de $\ln(LVRPA)$. De acuerdo con el ajuste obtenido, la ecuación de k_{ap} es.

$$k_{ap} = k_{r1} + k_{r3}(LVRPA)^m = 0.0101 + 0.01887(LVRPA)^{0.1464} \quad (99)$$

Donde la *LVRPA* se expresa en Einsteins/s m^3 . Por lo tanto la ecuación cinética que describe la oxidación catalítica es:

$$-\frac{dC_{AB}}{dt} = (0.0101 + 0.01887(LVRPA)^{0.1464})C_{AB} \quad (100)$$

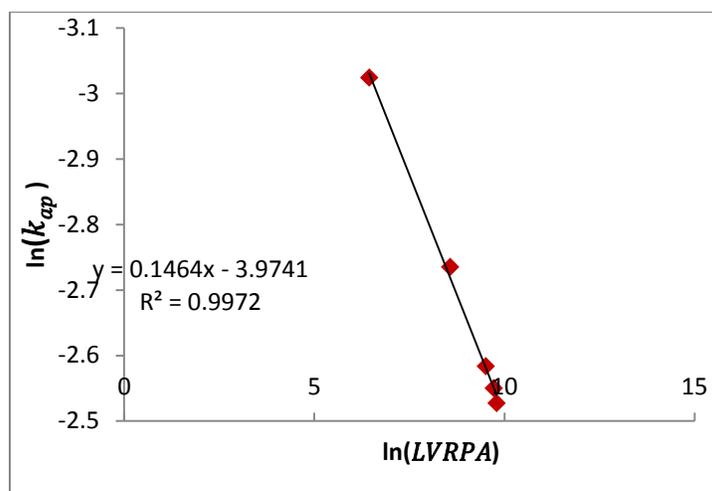


Figura 27. Ajuste para obtener la dependencia de k_{ap} con la LVRPA

2.8. Ecuación de diseño para un reactor fotocatalítico en estado no estacionario

La ecuación de diseño de un reactor por lotes convencional es:

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{d\left(\frac{N_A}{V}\right)}{dt} = \frac{dC_A}{dt} \quad (101)$$

Esta ecuación implica que no hay variaciones espaciales en la velocidad de reacción, y que el volumen de reacción permanece constante [Fogler, 2008]. En un reactor fotocatalítico no se cumplen estas suposiciones, debido a que la velocidad de reacción depende de la LVRPA, y este parámetro no se mantiene constante en el volumen de reacción. Si la radiación no logra atravesar todo el espacio de reacción debido a la turbidez de la solución, existirán zonas oscuras en las cuales los fotones no logran excitar a las partículas de catalizador y en estas zonas no se verifica la reacción, por lo tanto existirán gradientes de concentración dentro del reactor, que son disminuidos por los procesos de difusión y convección dentro del reactor.

La propuesta que se hizo en este proyecto es dividir el espacio de reacción en n_r número de celdas y considerar que dentro de cada una de esas celdas todas las condiciones de reacción son constantes, es decir, en cada celda se cumple que a) la concentración de reactivo es homogénea, b) la LVRPA es constante y c) no existen variaciones espaciales en la

velocidad de reacción. Esto sería equivalente a suponer que las celdas se comportan como un sistema de reactores en paralelo, en donde cada reactor tiene una velocidad de reacción independiente a la de los demás reactores. En este sistema, después de un intervalo de tiempo Δt , las corrientes de salida de cada reactor se homogenizan entre sí, gracias al mezclado, y la mezcla resultante con una concentración promedio, \widehat{C}_{A0} , es alimentado de nuevo a cada reactor. Este proceso se repite en forma iterativa hasta completar el tiempo de reacción. En la Figura 28 se ilustra el sistema idealizado.

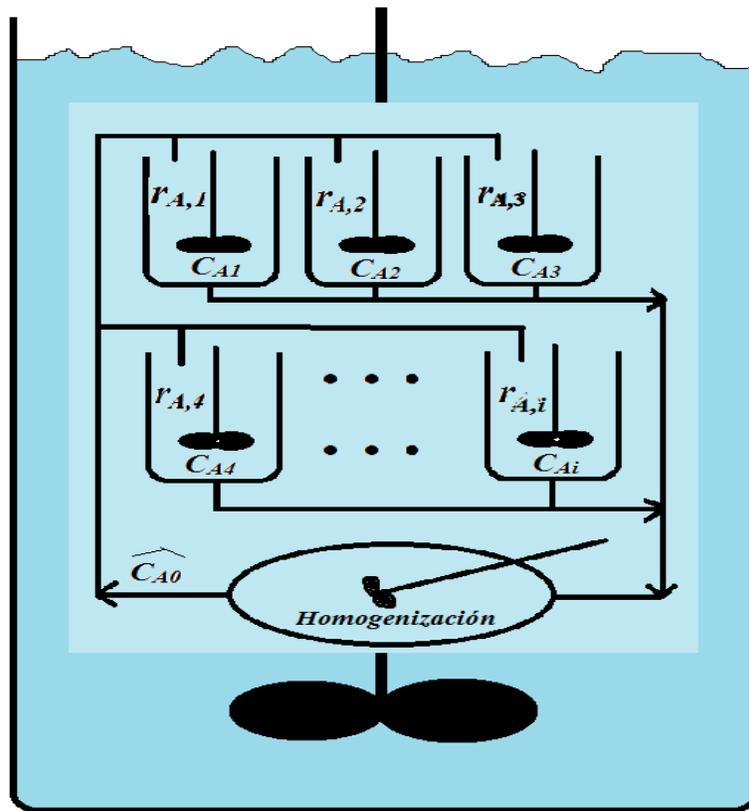


Figura 28. Analogía de un reactor fotocatalítico por un sistema de reactores en paralelo con recirculación

Considerando la celda j de reacción, la velocidad de reacción en esta celda está dada por:

$$\frac{dC_{A,i}}{dt} = -k_{ap} C_{A,i} \quad (102)$$

Donde, de acuerdo con la ecuación 97 k_{ap} se expresa como

$$k_{ap} = k_{r1} + k_{r3}(LVRPA_i)^m \quad (103)$$

Integrando la ecuación 102 desde un tiempo $t_{j-1}=0$, donde la concentración inicial en la celda i es la concentración promedio del sistema, $C_{A0,i} = \widehat{C}_A$ hasta un incremento de tiempo $t_{j+1}=\Delta t$; la concentración alcanzada en esa celda después de ese incremento de tiempo está dada por:

$$C_{A,i}(t_j) = \widehat{C}_A(t_{j-1})\exp(-k_{ap} i \Delta t) \quad (104)$$

Una vez transcurrido el intervalo de tiempo Δt se asume que las concentraciones en cada celda se homogenizan, debido al mezclado.

$$\widehat{C}_A(t_j) = \frac{(\sum_{i=1}^{n_r} C_{A,i})_{t_{j-1}}}{n_r} \quad (105)$$

Esta concentración promedio es la que se toma ahora como concentración promedio inicial y se repite el proceso durante otro intervalo de tiempo Δt . El tiempo total de reacción está dado por:

$$t_{reac} = \sum \Delta t \quad (106)$$

Este método numérico se ejecutó empleando Matlab R2013a®, acoplado con Comsol Multiphysics®.

Capítulo 3

- Resultados

Capítulo 3. Resultados

Para predecir el comportamiento del reactor fotocatalítico se desarrollaron varios programas en Matlab R2013a® y en Comsol Multiphysics 4.3ª®. En este Capítulo se muestran los resultados más relevantes de dichas simulaciones. Los recursos gráficos con los que cuenta Comsol Multiphysics® permiten visualizar el campo de radiación, concentración y velocidad así como el efecto de diversos factores sobre el rendimiento del reactor.

Una ventaja más que brinda el empleo de Comsol Multiphysics es que disminuye considerablemente el tiempo de cálculo. El tiempo de cálculo empleado por el método de Montecarlo, realizado en Matlab R2013a® con una computadora de 8GB de memoria interna, empleando 1×10^6 fotones para una sola carga de catalizador, fue alrededor de 20 minutos, mientras que el tiempo empleado con el Modelo de Cuatro Flujos, ejecutando un barrido a diferentes cargas de catalizador en una sola corrida, realizado en Comsol Multiphysics 4.3ª® con la misma computadora, fue de unos cuantos segundos. Por este motivo, se puede concluir que el Modelo de Cuatro Flujos puede ser una importante herramienta para predecir el campo de radiación dentro del reactor fotocatalítico, ya que produce resultados con una buena aproximación y además disminuye el esfuerzo computacional. A continuación se muestran los resultados obtenidos de con cada sub-modelo realizado.

3.1. Modelo de emisión

La emisión de la radiación de la lámpara es modelada empleando el modelo de fuente de emisión esférica lineal (LSSE). Dicho modelo matemático es descrito por las ecuaciones 11 y 12. Para ejecutar el Modelo de Cuatro Flujos de la radiación se integró en Comsol Multiphysics el modelo LSSE y produce los perfiles de radiación emitida por la lámpara que se muestran en la Figura 29. En la gráfica se observa que la radiación emitida por la lámpara varía en los extremos, tal como se menciona en la bibliografía [Li Puma, 2008]. En la Tabla 5 se muestran las ecuaciones que conforman el modelo.

Tabla 5. Modelo de Emisión

$$I_{r,z} = \frac{S_1}{4\pi\eta R} \left\{ \arctan \left[\frac{(2z - H + L)}{2\eta r} \right] - \arctan \left[\frac{(2z - H + L)}{2\eta r} \right] \right\}$$

Donde

$$S_1 = 2\pi r_1 \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{w,\lambda} d\lambda = 2\pi r_1 \left(\frac{\lambda W}{h \cdot c \cdot N_A} \right)$$

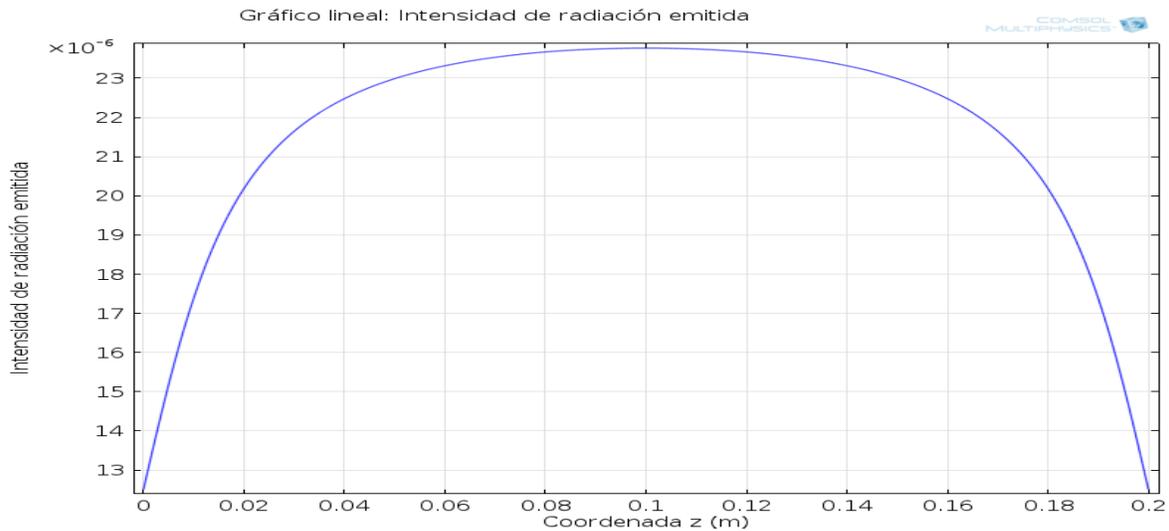
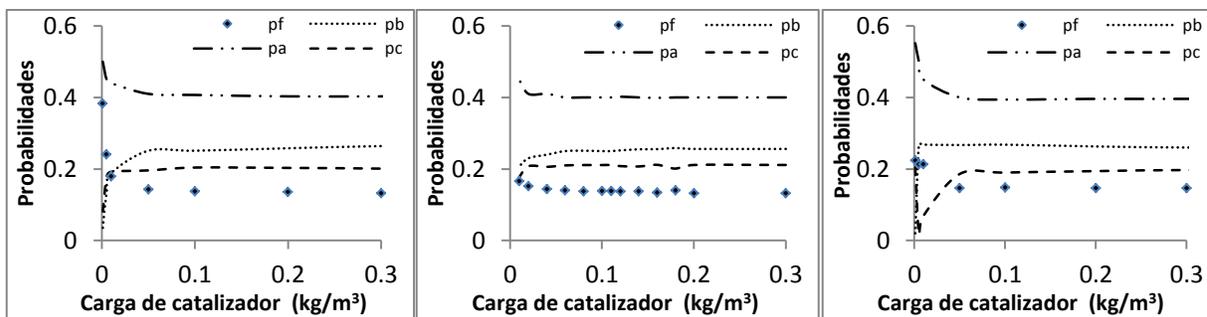


Figura 29 Perfiles del modelo de emisión

3.2. Probabilidades de dispersión

Para ejecutar el Modelo de Cuatro Flujos es necesario tener una estimación de las probabilidades de dispersión en las 4 direcciones del modelo, hacia adelante, (p_f); hacia atrás, (p_b); hacia arriba, (p_a) y hacia abajo (p_c). Estas probabilidades se estimaron de acuerdo con el procedimiento descrito en la Sección 4.3, para los catalizadores TiO_2 DP 25, TiO_2 Anatasa y LiVMoO_6 . La función de fase empleada fue la de Henyey y Greinstein, asumiendo que estos catalizadores generan una dispersión isotrópica ($g = 0$). Las probabilidades de dispersión para cada catalizador se muestran en la Figura 28.



a) Catalizador TiO_2 Anatasa b) Catalizador TiO_2 DP 25 c) Catalizador de $LiVMoO_6$
 Figura 30. Probabilidad de dispersión para diferentes catalizadores en función de la concentración de catalizador

3.3. Modelo de absorción y dispersión de fotones

El Modelo Cilíndrico de Cuatro Flujos, descrito por las ecuaciones 71 a 80, las cuales se resumen en la Tabla 6, fue validado comparando los resultados contra el Método de Montecarlo y el Modelo de Seis Flujos. El método de Montecarlo se programó de acuerdo con el diagrama de flujo mostrado en la Figura 13. Para aplicar el modelo de Seis Flujos se emplearon las ecuaciones 49 a 58. En las Figuras 31, 32 y 33 se muestran los perfiles de LVRPA para los tres catalizadores estudiados a diferentes concentraciones de catalizador. En general se puede observar que el Método de Cuatro flujos presenta una buena concordancia con el Modelo de Seis Flujos y el Método de Montecarlo. El perfil muestra un mejor ajuste al Método de Montecarlo para los tres diferentes catalizadores incluso a diferentes cargas de catalizador, independientemente de las dimensiones empleadas en el reactor.

Tabla 6. Modelo de Cuatro Flujos en Coordenadas cilíndricas

$$\begin{aligned} \frac{d(rG)}{dr} &= \left(\frac{r}{\beta \cdot C_{cat}} \right) (\omega(g_b p_b + g_a p_a + g_c p_c) - G(1 - \omega p_f)) \\ \frac{d(rg_b)}{dr} &= \left(\frac{r}{\beta \cdot C_{cat}} \right) (\omega(G p_b + g_a p_c + g_c p_a) - g_b(1 - \omega p_f)) \\ \frac{d(rg_a)}{dz} &= \left(\frac{r}{\beta \cdot C_{cat}} \right) (\omega(G p_c + g_b p_a + g_c p_b) - g_a(1 - \omega p_f)) \\ \frac{d(rg_c)}{dz} &= \left(\frac{r}{\beta \cdot C_{cat}} \right) (\omega(G p_a + g_a p_b + g_b p_c) - g_c(1 - \omega p_f)) \end{aligned}$$

Condiciones Frontera

$$\begin{aligned} G(r = r_{lampara}) &= a_{lamp} I_{r,z} \quad g_b(r = r_{reactor}) = 0 \\ g_a(z = L_{reactor}) &= g_c(z = 0) = 0 \end{aligned}$$

Cálculo de LVRPA

$$LVRPA = G(\kappa_\lambda)$$

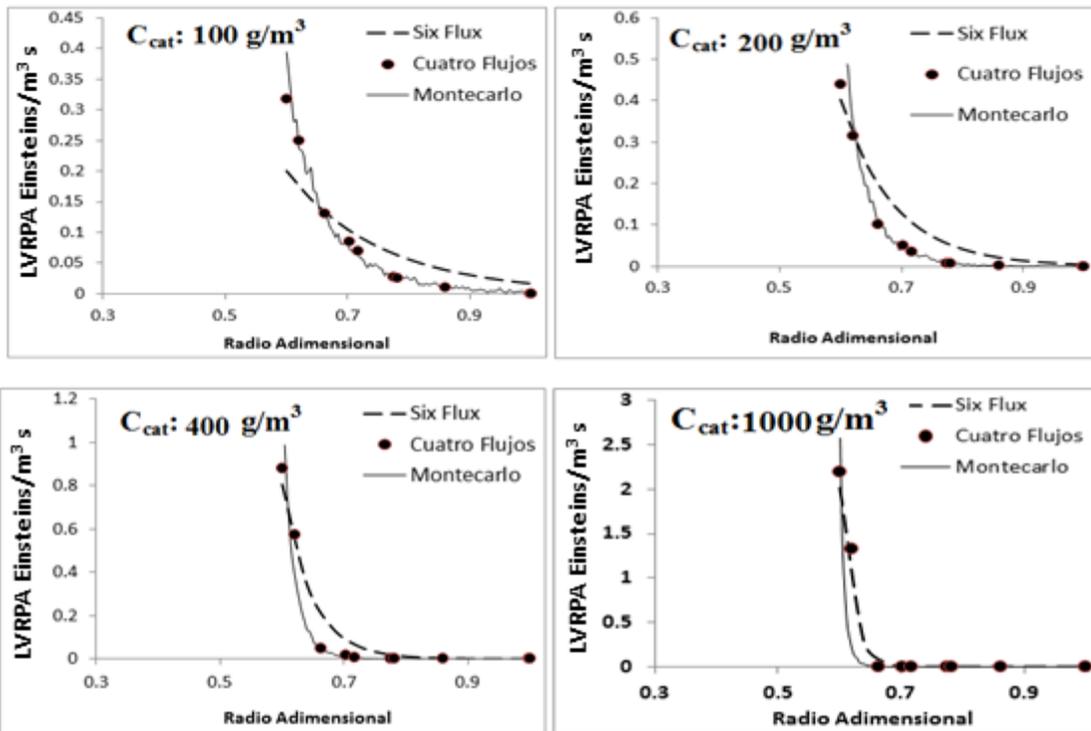


Figura 31. Perfiles de LVRPA radial a diferentes concentraciones de catalizador para el Catalizador de TiO_2 Anatasa

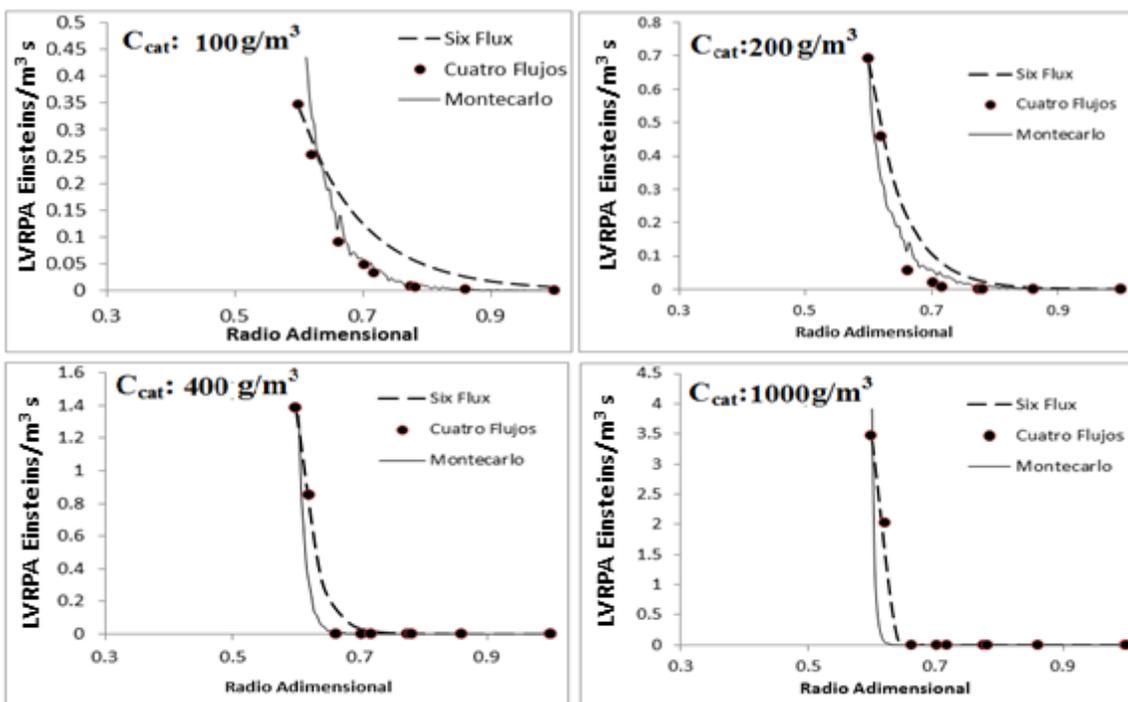


Figura 32 Perfiles de LVRPA radial a diferentes concentraciones de catalizador para el Catalizador de TiO_2 DP 25

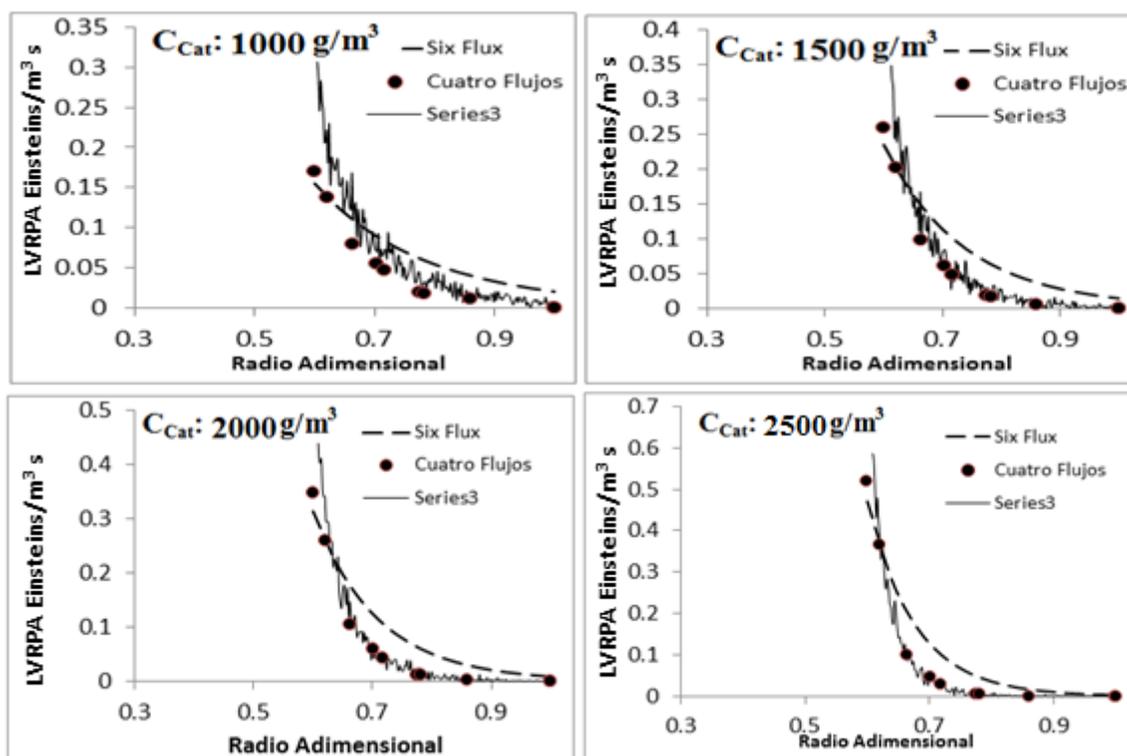
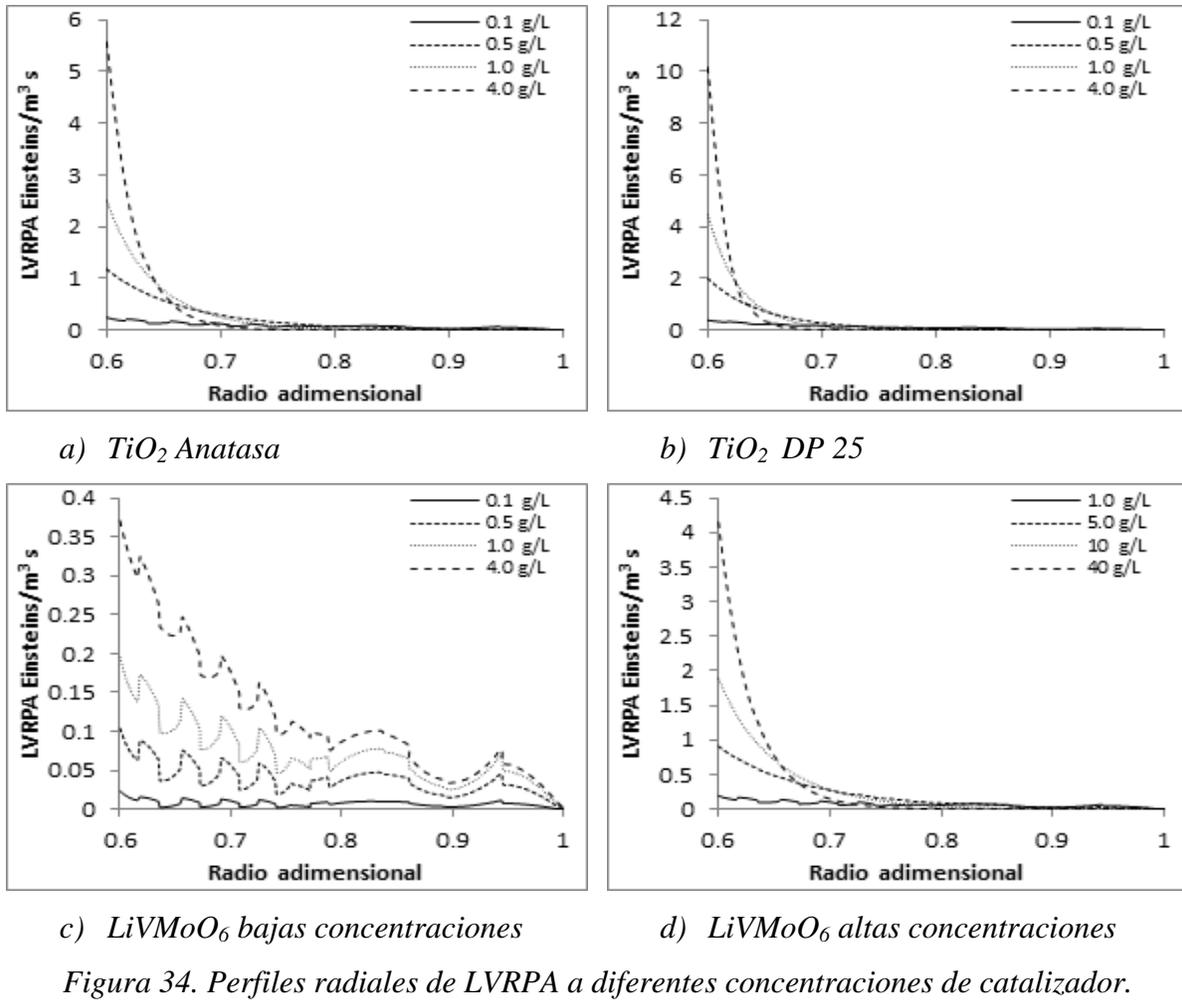


Figura 33. Perfiles de LVRPA radial a diferentes concentraciones de catalizador para el Catalizador de LiVMoO_6

Comparando las Figuras 31, 32 y 33 se observa que los Catalizadores de TiO_2 DP 25 y Anatasa, producen perfiles de radiación más suaves y estables que los producidos por el catalizador LiVMoO_6 a las mismas concentraciones. Esto se debe a que los coeficientes de absorción y dispersión de este catalizador son mucho menores que los reportados para los catalizadores de TiO_2 como se observa en las Tablas 1 y 2 de la sección 4.1. Por otro lado, se puede ver que la LVRPA cerca de las paredes de la lámpara aumenta con la carga de catalizador pero al mismo tiempo las altas cargas de catalizador producen un decremento más rápido de la LVRPA al alejarse de la lámpara, tal como se observa en la Figura 34, donde se han variado las concentraciones de catalizador para observar el comportamiento radial.



3.4. Modelo cinético

El modelo cinético se encuentra resumido en la Tabla 7.

Tabla 7. Modelo Cinético

$$-\frac{dC_{AB}}{dt} = k_{ap} C_{AB}$$

$$k_{ap} = (0.0101 + 0.01887(LVRPA)^{0.1464})$$

$$C_{A,i}(t_j) = \widehat{C}_A(t_{j-1}) \exp(-k_{ap} \Delta t)$$

$$\widehat{C}_A(t_j) = \frac{(\sum_{i=1}^{n_r} C_{A,i})_{t_{j-1}}}{n_r}$$

Condiciones Iniciales

$$C_{AB}(t = 0) = C_{AB0}$$

Conversión

$$x_{AB} = \frac{C_{AB0} - C_{AB}}{C_{AB0}}$$

Los datos de LVRPA fueron calculados empleando el Modelo de Cuatro Flujos, resuelto empleando Comsol Multiphysics®. Y el método numérico propuesto fue realizado acoplando una rutina realizada en Matlab ® con Comsol. Empleando estos programas se obtuvieron las curvas mostradas en la Figura 35. Se observa que el modelo propuesto concuerda de manera adecuada con los datos experimentales.

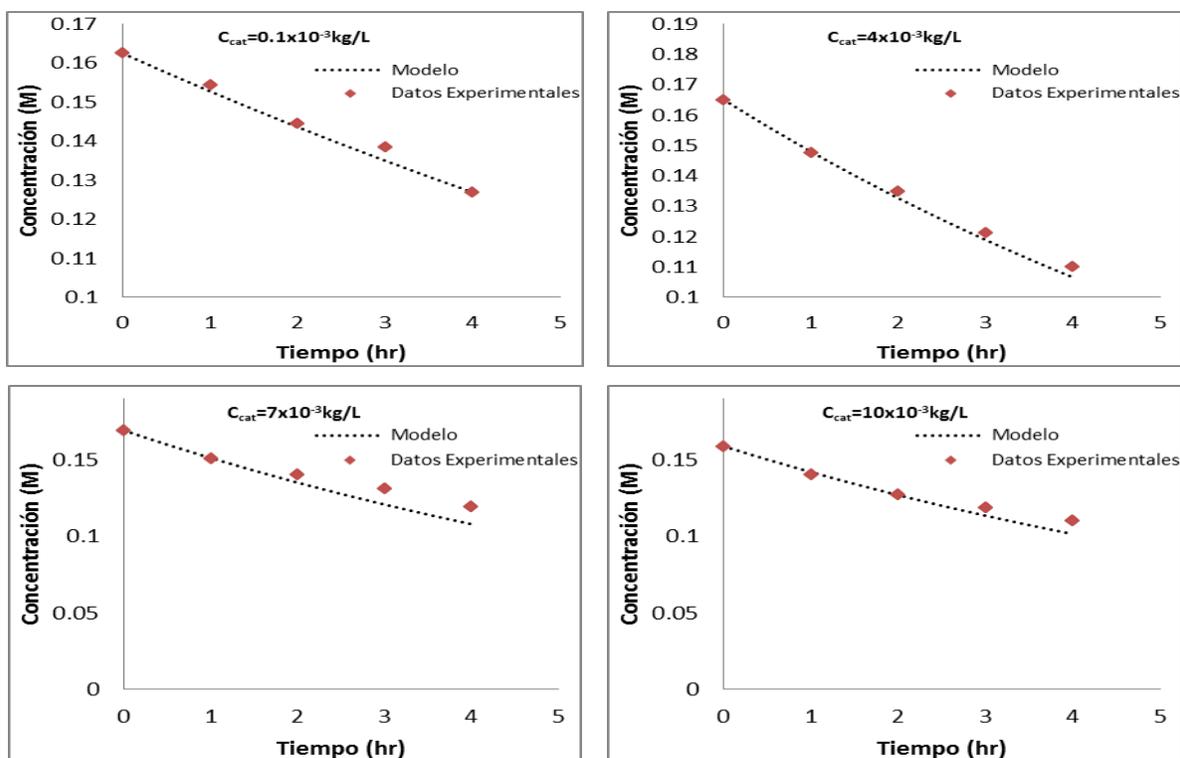
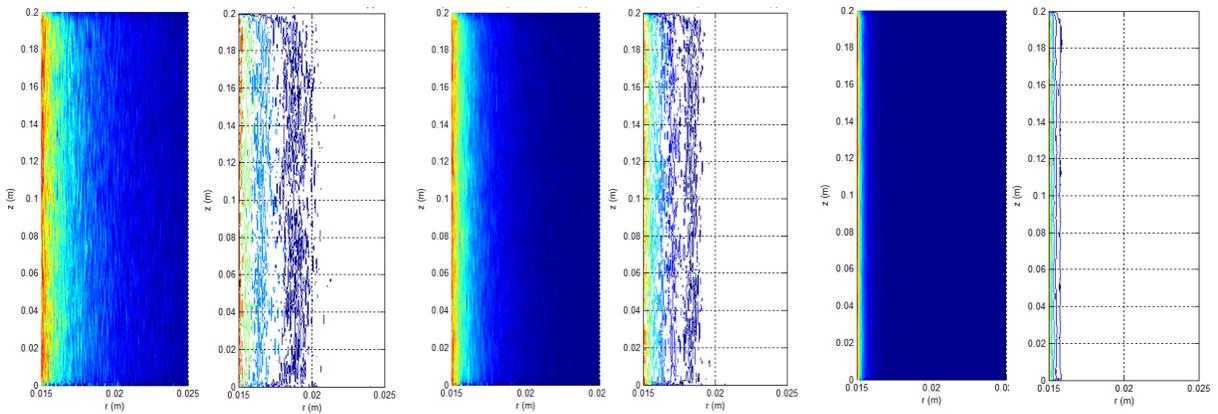


Figura 35. Comparación datos de concentración – tiempo experimentales contra modelo propuesto

3.5.Efecto de la carga de catalizador

Al aumentar la carga de catalizador se produce un efecto pantalla que impide el paso de la radiación. Este efecto produce la generación de zonas oscuras dentro del espacio de reacción, lo que disminuye la cantidad de catalizador excitado efectivamente, y por lo tanto, el rendimiento global del reactor fotocatalítico. En la figura 36 se muestra como disminuye la zona donde la radiación logra excitar las partículas de catalizador. En esta figura, el color azul intenso denota bajos valores de LVRPA y conforme los valores de LVRPA aumentan los colores tienden hacia el rojo.



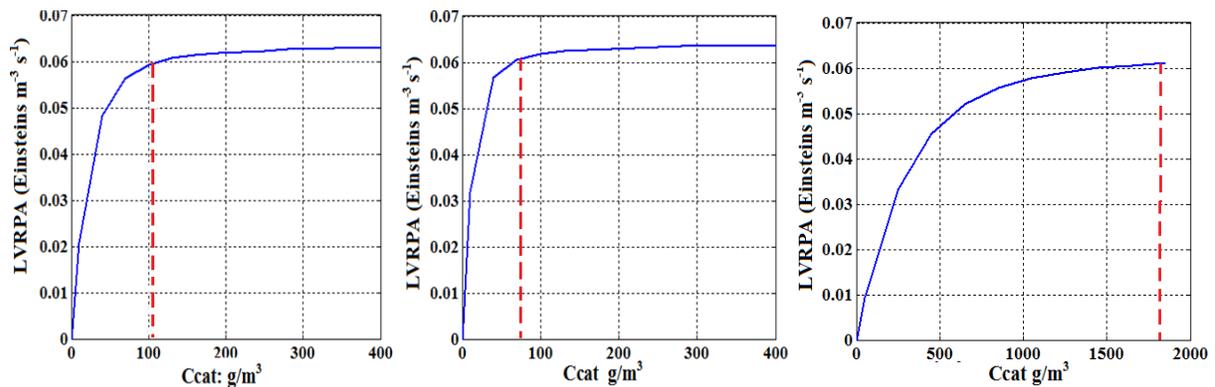
a) 50 g/L

b) 100 g/L

c) 500 g/L

Figura 36. Comparación de las regiones donde son excitadas efectivamente las partículas de catalizador de TiO_2 Anatasa

Por este motivo, la carga de catalizador es un parámetro importante para el rendimiento de un reactor fotocatalítico. El aumentar la carga de catalizador aumenta los valores de LVRPA pero existe un punto en el cual dicho aumento produce valores prácticamente constantes de LVRPA. En este punto se alcanza la carga óptima de catalizador. En la Figura 36 se muestran los valores de LVRPA promedio en función de la carga de catalizador para los tres catalizadores estudiados. De la misma figura se desprende y confirma que la concentración óptima de catalizador es una función directa del tipo de catalizador, principalmente de sus propiedades físicas como geometría y densidad. Es importante resaltar que la velocidad de reacción es dependiente de los valores de LVRPA en el reactor fotocatalítico y de la cantidad de catalizador irradiado



a) TiO_2 Anatasa

b) TiO_2 DP 25

c) LiVMoO_6

Figura 37. Valores de LVRPA en función de la carga de catalizador y determinación de cantidad óptima

En la Figura 37 se muestran los perfiles de concentración de alcohol bencílico en función del tiempo, y los valores de conversión como función de la carga de catalizador. En esta figura se observa como la conversión aumenta con la carga de catalizador hasta llegar a un punto donde un aumento en la carga de catalizador no produce una mejora apreciable en la conversión.

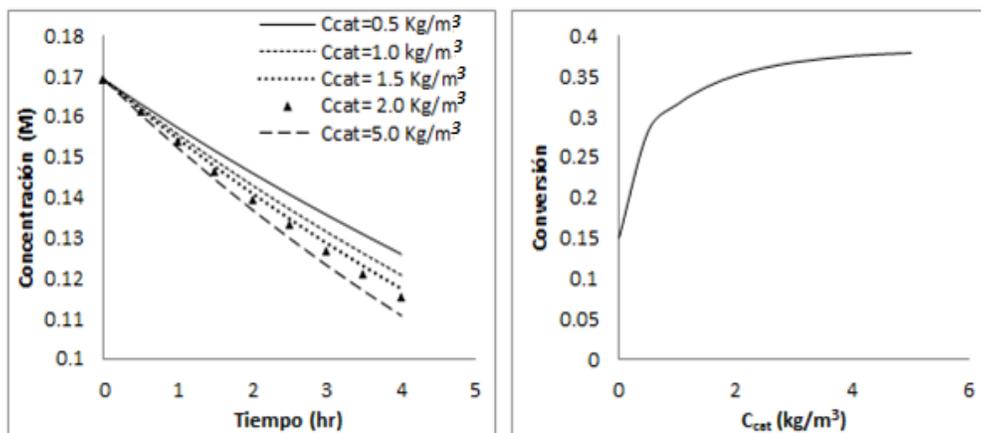


Figura 38. Efecto de carga de catalizador

3.6. Modelo Hidrodinámico

El modelo Hidrodinámico se encuentra resumido en la Tabla 8.

Tabla 8. Modelo Hidrodinámico

$$\begin{aligned} \nabla \cdot v &= 0 \\ \eta_T &= \frac{C_\mu k^2}{\varepsilon} \\ k &= \frac{1}{2} (\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}) \\ \rho V \cdot \nabla k &= \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\rho C_\mu k^2}{\sigma_k \varepsilon} \nabla k \right) \right] + \frac{\rho C_\mu k^2}{\varepsilon} (\nabla V + (\nabla V)^T)^2 - \rho \varepsilon \\ \rho V \cdot \nabla \varepsilon &= \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\rho C_\mu k^2}{\sigma_\varepsilon \varepsilon} \nabla \varepsilon \right) \right] + \rho C_{\varepsilon 1} C_\mu k (\nabla V + (\nabla V)^T)^2 - \rho C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} \\ C_\mu &= 0.09; C_{\varepsilon 1} = 1.44; C_{\varepsilon 2} = 1.92; \sigma_k = 1; \sigma_\varepsilon = 1.3 \\ \text{Condiciones frontera} \\ v_m &= 0 \text{ (en las paredes del reactor)} \quad v_m = w \text{ r (en las paredes del agitador)} \end{aligned}$$

En la Figura 39 se muestra los perfiles tridimensionales de velocidad de fluido debido a la agitación obtenido con el módulo de CFD de Comsol Multiphysics®, para diferentes valores de la relación L/δ donde L es la altura del reactor y δ es el espesor del anulo. Se observa como la velocidad de agitación es mayor en la zona donde se encuentra el agitador y va disminuyendo conforme aumenta la altura z . En la Figura 39 el color rojo representa altas velocidades axiales del fluido y los colores tienden a azul conforme disminuye dicha velocidad. En la figura 40 se graficaron los valores de velocidad del fluido como función de la altura del reactor.

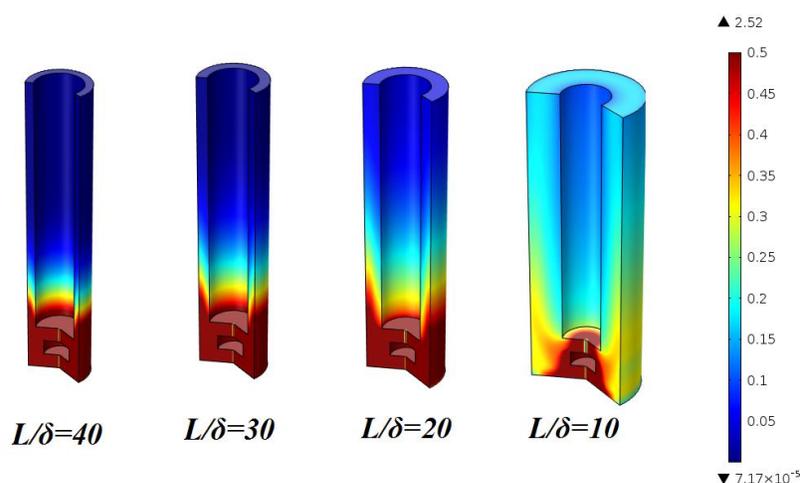


Figura 39. Perfil de velocidad debido a la agitación a diferentes valores de relación L/δ , manteniendo constante la altura del reactor

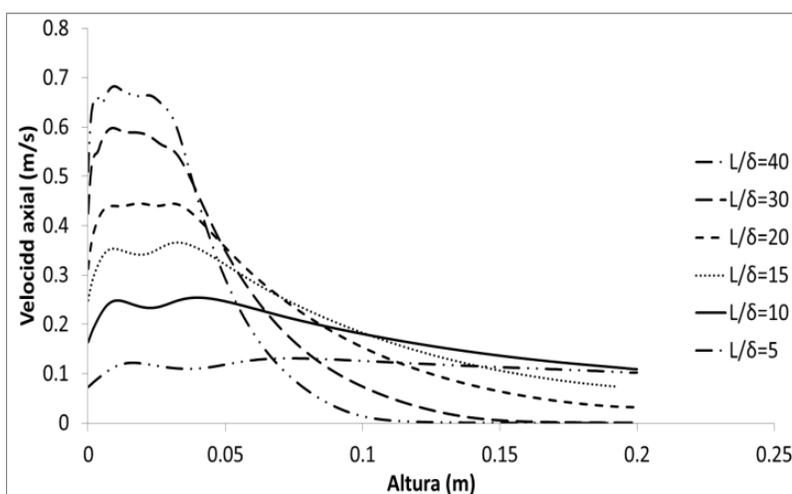


Figura 40. Perfiles de velocidad axial a diferentes valores de la relación L/δ

Como se observa en las Figuras 39 y 40, los valores bajos de L/δ generan perfiles de velocidad axial más homogéneos. Sin embargo, es necesario mantener un diámetro del reactor no muy grande, debido a que la radiación solo puede atravesar un pequeño radio. El modelo hidrodinámico también se resolvió para diferentes valores de velocidad angular del agitador, empleando una relación $L/\delta=20$. Los resultados se muestran en la Figura 41. Se observa que al incrementar la velocidad angular los perfiles tienden a ser menos homogéneos, dando valores más pequeños conforme aumenta la altura del reactor.

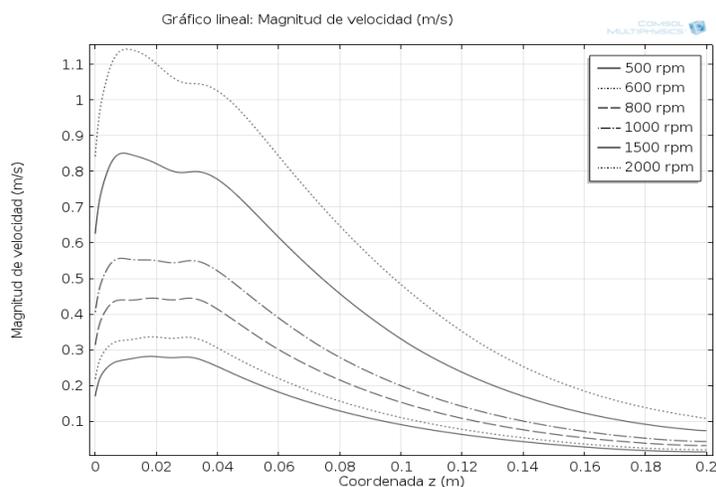


Figura 41. Perfiles de velocidad axial a diferentes valores de velocidad angular del agitador

Para asegurar un buen mezclado, es necesario mejorar el diseño hidrodinámico, empleando deflectores, o mejorando la configuración del agitador y a la vez mantener radios relativamente pequeños. Pero debido al tamaño y densidad de las partículas de catalizador se puede considerar que se cumple que la concentración de catalizador es homogénea en el espacio de reacción. El efecto del burbujeo del gas también ayuda a mejorar el mezclado.

3.7.Efecto de la Potencia de la lámpara

La potencia de la lámpara está directamente relacionada con la cantidad de fotones emitidos por la lámpara. Para observar que efecto tiene la potencia se resolvieron simultáneamente los modelos de emisión, el Modelo de Cuatro Flujos y el Modelo cinético empleando diferentes valores de potencia de lámpara, manteniendo constantes las dimensiones del

reactor y de la lámpara. En la Figura 42 se muestran los perfiles de concentración de reactivo en función del tiempo para diferentes valores de potencia de lámpara y los valores de conversión como función de la potencia de la lámpara. Se observa que en un momento inicial, el aumento de la potencia de la lámpara mejora significativamente la conversión, pero posteriormente, aumentar la potencia no reporta mayores beneficios. Se observa que emplear una lámpara de 30W produce una conversión ligeramente mayor que el emplear una de 10 W. Este tipo de análisis permite reducir el costo, debido que a mayor potencia no necesariamente implica mejor rendimiento del reactor.

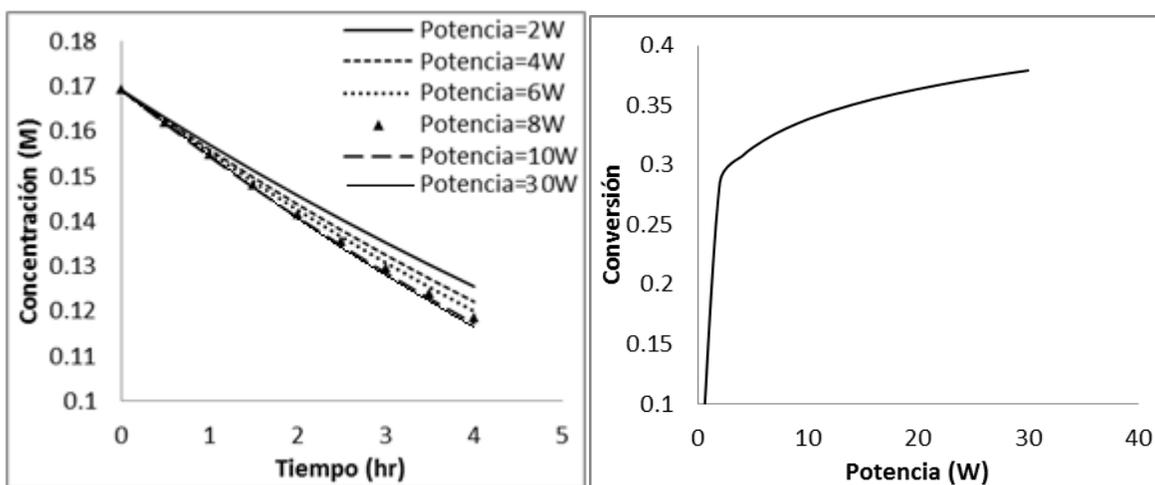


Figura 42. Efecto de potencia de la lámpara

3.8.Efecto de las dimensiones del reactor

Las dimensiones del reactor son un factor importante ya que intervienen directamente en

- a) El volumen irradiado de catalizador, lo que impacta directamente en la velocidad de reacción
- b) La velocidad de agitación, lo que a su vez determina la distribución homogénea del catalizador en el espacio de reacción

Para analizar el efecto de las dimensiones del reactor fotocatalítico se empleó la relación L/δ , donde L es la longitud del reactor y δ es el espesor del ánulo, suponiendo que la potencia de la lámpara se mantiene constante en todos los casos. En la figura 43 se muestra el efecto de la relación L/δ al mantener la longitud del reactor constante, y se varía el espesor del ánulo. Se observa que conforme la relación L/δ aumenta; es decir, disminuye el

espesor del ánulo, δ , la conversión aumenta hasta llegar a un punto donde la conversión empieza a decrecer. Esto se debe a que entre más grande sea δ , la zona donde no llega la radiación es grande, y el área irradiada se hace más pequeña conforme δ disminuye.

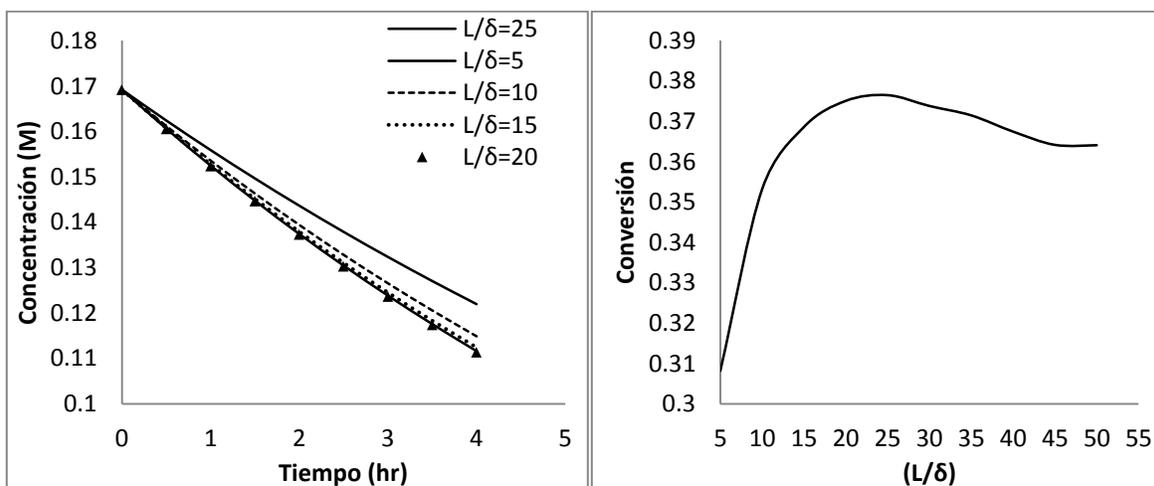


Figura 43. Efecto del radio del reactor, manteniendo constante $L=0.2m$

En la figura 44 se muestra el efecto de la relación L/δ cuando se mantiene constante δ , y se varia la longitud del reactor. Se observa que la Longitud en realidad tiene un efecto menor que el efecto producido por el espesor del ánulo. Por lo tanto, es importante determinar el espesor más adecuado del ánulo, lo que maximiza la conversión. Tanto en la figuras 43 y 44 se observa que la máxima conversión se alcanza cuando la relación $L/\delta=20$.

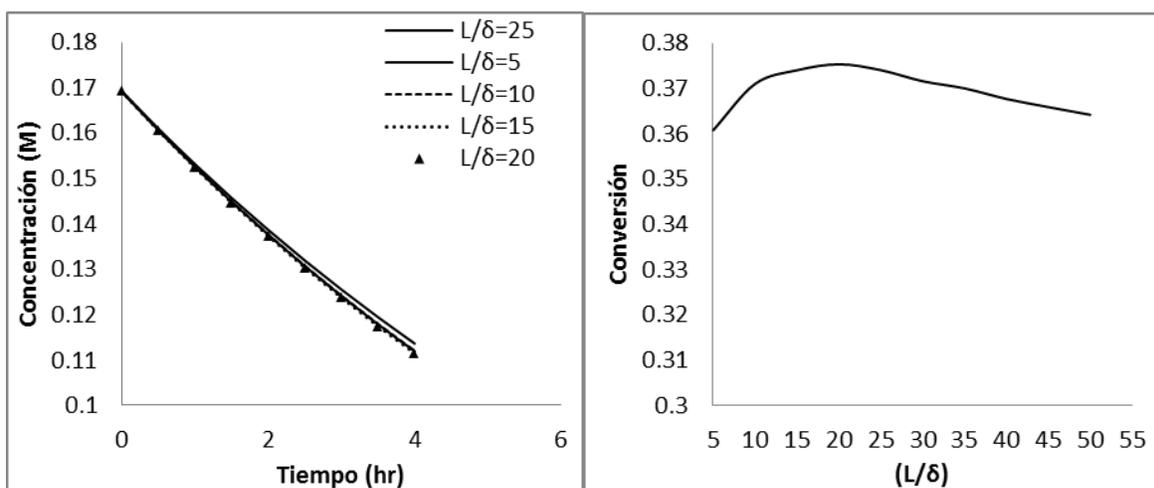


Figura 44. Efecto de las dimensiones, manteniendo constante $r=0.025m$

También es importante determinar que dimensiones del reactor contribuyen a mantener un mezclado adecuado dentro del reactor y así asegurar una distribución homogénea de las partículas de catalizador en la suspensión. En las figuras 43 y 44 se muestran los perfiles de velocidad debida a la agitación obtenidas mediante el módulo de CFD de Comsol Multiphysics ®. Estos perfiles muestran que cuando δ es pequeño el gradiente de velocidad en el eje z es grande y va disminuyendo conforme aumenta δ . Esto se observa claramente en la Figura 44 donde se muestran los perfiles de velocidad como función de la altura del reactor.

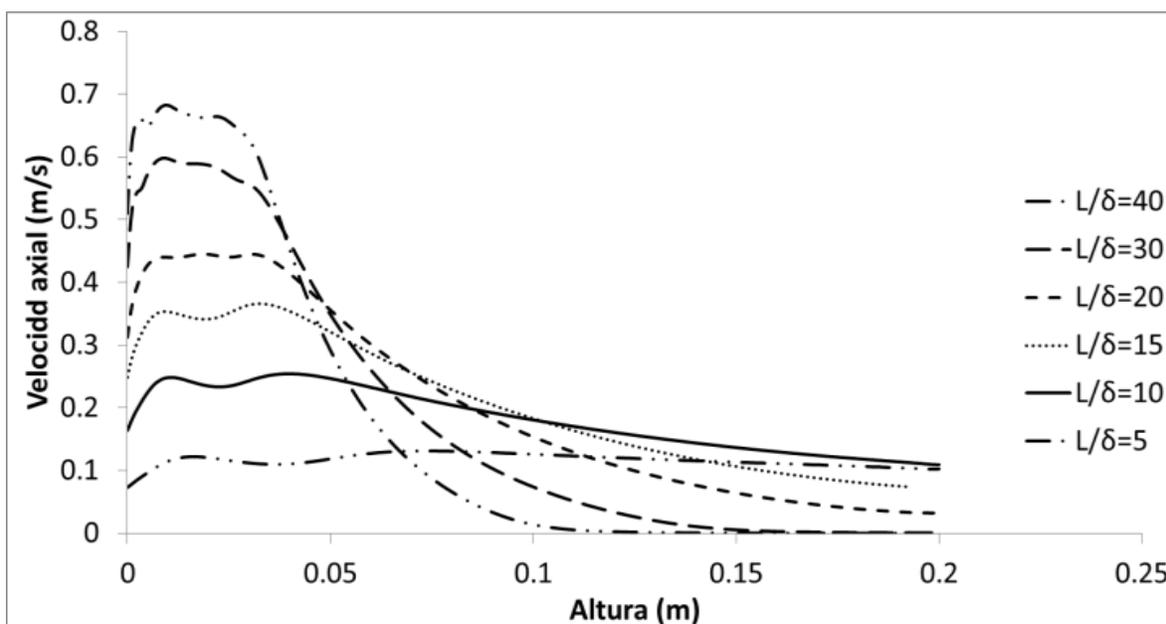


Figura 45. Perfiles de Velocidad a diferentes valores de L/δ como función de la altura del reactor.

Para que los modelos de radiación y cinético sean aplicables se debe mantener un mezclado adecuado dentro del reactor para asegurar la distribución homogénea de las partículas de catalizador. Para asegurar un buen mezclado, es necesario mejorar el diseño hidrodinámico, y esto se puede conseguir mediante:

- El empleo deflectores,
- Mejorar la configuración del agitador
- Tamaño y densidad de las partículas de catalizador

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que la simulación y modelado de un reactor fotocatalítico permite observar el efecto de cada variable del proceso (Concentración de catalizador, radiación, etc.) sobre la conversión y elegir las condiciones más adecuadas para aumentar el rendimiento del reactor. Esto a su vez permite proponer mejoras en el diseño y en las condiciones de operación del reactor fotocatalítico. Estas mejoras permiten la intensificación del proceso buscando que solo se encuentre limitado por la propia cinética y no por otros factores como la geometría o la potencia de la lámpara entre otras.

Capítulo 4

- Conclusiones y recomendaciones

4. Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones

4.1. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- El modelo matemático propuesto para describir el campo de radiación dentro de un reactor fotocatalítico, y su solución numérica corresponde perfectamente a las expectativas esperadas y muestra que requiere un menor esfuerzo computacional en comparación con otros modelos. Es importante mencionar que el Modelo de Cuatro Flujos es un modelo que está específicamente diseñado para reactores con geometría cilíndrica, en los cuales la lámpara se encuentra centrada en el eje axial del anulo.
- Se estableció apropiadamente la ecuación cinética que describe la velocidad de reacción en el reactor fotocatalítico para la oxidación selectiva de alcohol bencílico como función de la velocidad volumétrica de absorción de fotones. La ecuación obtenida permite evaluar la velocidad de reacción incluso si se modifica la concentración de catalizador, potencia de la lámpara, o las dimensiones del reactor
- La velocidad de reacción de la oxidación selectiva de alcohol bencílico se ajusta adecuadamente a una cinética de primer orden, donde la constante cinética de reacción depende de la velocidad volumétrica de absorción de fotones, parámetro que a su vez depende de la carga de catalizador, potencia de la lámpara y del espesor del anulo empleado
- El método numérico propuesto para resolver la ecuación de diseño del reactor fotocatalítico en estado transitorio, muestra que la velocidad de reacción no es uniforme en todos los puntos dentro del reactor, por lo que se considera que el tratamiento de un reactor por lotes debe ajustarse por zonas en el interior del reactor de estudio
- Los modelos establecidos permiten hacer predicciones sobre los diferentes parámetros estudiados, tales como la cantidad óptima de catalizador, la potencia de la lámpara requerida y las dimensiones adecuadas del reactor que garanticen un mezclado apropiado

- La simulación y modelado de un reactor fotocatalítico permite proponer mejoras en el diseño y en las condiciones de operación del reactor fotocatalítico.

En síntesis, el aporte de esta Tesis es:

- Propuesta del nuevo modelo de absorción y dispersión, simplificado.
- Permite el estudio de reactores cilíndricos con la lámpara en el eje axial del reactor
- Método numérico para resolver un reactor fotocatalítico batch
- Permite el estudio de la variación del coeficiente cinético global que involucra la LVRPA, que es función de carga de catalizador, potencia de la lámpara, dimensiones del reactor y la ecuación de Arrhenius

4.2.Recomendaciones y trabajo futuro

El modelo obtenido es una herramienta importante para el análisis de los reactores fotocatalíticos de geometría cilíndrica; sin embargo, este modelo debe ser perfeccionado y por este motivo se establecen las siguientes recomendaciones:

- Estudiar experimentalmente las propiedades ópticas del catalizador, a fin de comprobar el valor del factor asimétrico de la función de fase
- Una vez corroborados los valores de la función de fase optimizar los valores de las probabilidades de dispersión del Modelo de Cuatro Flujos
- Obtener datos experimentales de velocidad de reacción fotocatalítica a diferentes cargas de catalizador y a diferentes concentraciones iniciales de reactivo, y de otros reactivos, así como también variar otros parámetros como la potencia de la lámpara, la velocidad de agitación y las dimensiones del reactor. Esto con el fin de obtener una expresión cinética más robusta. Además, permitiría comprender mejor la relación con la transferencia de masa y la velocidad global de la reacción para proponer mejoras en el diseño de los reactores fotocatalíticos.

Referencias bibliográficas

1. Agarwal A, Bhaskarwar A. (2007) “Comparative simulation of falling-film and parallel-film reactors photocatalytic production of hydrogen”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2764 – 2775
2. Augugliaro V, Kisch H, Loddo V, Lopez Muñoz MJ, Marquez C, Palmisano G, Palmisano L, et al. (2008) “Photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in aqueous suspension of home-prepared titanium dioxide 1: Selectivity enhancement by aliphatic alcohols”. *Applied Catalysis A: General*, 349, 182–188
3. Bathe, K. J. (1995): "Finite Element Procedures", Prentice Hall, 2nd edition.
4. Blanco J, Malato S. *Tecnología de fotocatalisis solar: Utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales.*(1996) Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería
5. Bolton, J.R. (2000). “Calculation of ultraviolet fluence rate distributions in an annular reactor: Significance of refraction and reflection”. *Elsevier Science Ltd.* Vol. 34, No. 13, pp. 3315-3324
6. Brucato A, Cassano AE, Grisafi F, Montante G, Rizzuti L, Vela G. (2006) “Estimating radiant fields in flat heterogeneous photoreactors by the six-flux model”. *AIChE Journal*, 52, 3882
7. Brucato, A. Cassano A.E. Grisafi,F. Montante, G. Rizzuti L. Vella G. (2006) “Estimating Radiant Fields in Flat Heterogeneous Photoreactors by de Six – Flux Model”. *AIChE Journal*, Vol 52, No. 11, pp. 3882 – 3889.
8. Buchanan, George R. (1995) “Finite Elements Analysis”, USA: Ed. McGraw Hill
9. Cassano A.E; Alfano, O.M. (2000) “Reaction Engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors”. *Catalysis today*, 58,167 – 197
10. Cassano A.E; Martín, C.A. Brandi R.J. y Alfano, O.M,(1995) *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 2155-2201.
11. Changrani, R, Raupp, G. B. (1999) “Monte Carlo Simulation of the Radiation field in a reticulated foam photocatalytic reactor”. *AIChE Journal*, 1085 – 1094.
12. De Lasa H, Serrano B, Salaices M., *Photocatalytic reaction engineering.* (2005) Nueva York: Springer Science-h Business Media, LLC.

13. Fogler, H. (2008). “*Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*”. México. Ed. Pearson Educación. Cuarta edición
14. Franco A.(2006). “Degradación del (2,2 - estilbeno disulfonato, 4,4 - bis ((4 - anilino - 6 - morfolino - s - triazinil) amino), por fotocatalisis” *Scientia et technica*. xii, 407-412.
15. Garcés L, Mejia E, Santamaría J. (2004) “La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales”. *Revista Lasallista de Investigación*, 83-92
16. Gora, A., Toepfer, B., Puddu, V., Li Puma, G. (2006)“Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: Reaction kinetics analysis”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, 1–10
17. Higashimoto S, Kitao N, Yoshida N, Sakura T, Azuma M, Ohue H, Sakata Y. (2009) “Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives in to corresponding aldehydes by molecular oxygen titanium dioxide under visible light irradiation”. *Journal of Catalysis*, 266, 279–285
18. Himmelblau, D. M. and Bischoff, K. B. (1992), *Análisis y simulación de procesos*. México: Editorial Reverté.
19. Hurtado Alva, Lourdes (2010), 'Oxidación fotocatalítica de alcohol bencílico hacia benzaldehído. Tesis de licenciatura', (Universidad Autónoma del Estado de México)
20. Hurtado Alva; Lourdes (2012) “Evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos con estructura tipo branerita en la oxidación de alcohol bencílico”. Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de México).
21. Hurtado, L. Torres-García, E. Romero, R. Ramirez – Serrano A. Wood, J. Natividad, R. (2013), “Photocatalytic performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{VMoO}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds”. En *Chemical Engineering Journal* 234 (2013) 327–337.
22. Levenspiel, O. (2012). “*Ingeniería de las reacciones químicas*”. México. Ed. Limusa Wiley. Tercera edición
23. Li Puma G, LockYue P., (2001) “A Novel Fountain Photocatalytic Reactor for Water Treatment and Purification: Modeling and Design”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5162-5169
24. Li Puma G. (2008) “Modeling of Thin-Film Slurry Photocatalytic Reactors Affected by Radiation Scattering”. *Chemical Engineering Journal*, 136, 242–255

25. Li Puma G. Lock Yue, P. (2003) “Modelling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification”. *Chemical Engineering Science*, 58, 2269 – 2281
26. Li Puma, G. (2005) “Dimensionless analysis of photocatalytic reactors using suspended solid photocatalysts”. *Chemical Engineering Research and Design*, 83(A7): 820–826
27. Li Puma, G. Brucato A. (2007) “Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models”. *Catalysis Today*, 122, 78–90
28. Mohajerani, M. Mehrvar, M. Ein-Mozaffari, F. (2012). Computational Fluid Dynamics (CFD) “Modeling of Photochemical Reactors, Applied Computational Fluid Dynamics”, Prof. Hyoung Woo Oh (Ed.),
29. Moreira Del Rio, Jesus (2011), ‘Photocatalytic degradation of phenolic compounds in water: irradiation and kinetic modeling’, Tesis Doctoral. (The University of Western Ontario London, Ontario, Canada)
30. Moreira, J. Serrano B; Ortiz A. De Lasa, H. (2011) “TiO₂ absorption and scattering coefficients using Monte Carlo method and macroscopic balances in a photo – CREC unit”. *Chemical engineering science*, 66, 5813 – 5821.
31. Moreira, J; Serrano, B; Ortiz, A; De Lasa, H. (2010) “Evaluation of Photon Absorption in an Aqueous TiO₂ Slurry Reactor Using Monte Carlo Simulation and macroscopic Balance”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 10524 – 10534
32. Motegh, M. Cen, J. Appel, P. J. Ruud van Ommen, Kreutzer, M. (2012) “Photocatalytic-reactor efficiencies and simplified expressions to assess their relevance in kinetic experiments” *Chemical Engineering Journal*. Article in press
33. Orozco S.L., Arancibia C.A., Suárez R. “Radiation absorption and degradation of an azodye in a hybrid photocatalytic reactor”. *Chemical Engineering Science*, 64, 2173-2185
34. Ortiz de la Plata GB, Alfano OM, Cassano AE. (2008) “Optical properties of goethite catalyst for heterogeneous photo-Fenton reactions: Comparison with a titanium dioxide catalyst”. *Chemical Engineering Journal*, 137, 396

35. Passalía C, Alfano O, Brandi R. (2011) “Modeling and Experimental Verification of a Corrugated Plate Photocatalytic Reactor Using Computational Fluid Dynamics”. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 50, 9077–9086
36. Qi, N., Zhang, H., Jin, B., Zhang, K. (2011) “CFD modelling of hydrodynamics and degradation kinetics in an annular slurry photocatalytic reactor for wastewater treatment”. *Chemical Engineering Journal*, 172, 84–95
37. Qingshan, Y. Yongjin, L. Lingling, M. (2012) “Kinetics of Photocatalytic Degradation of Gaseous Organic Compounds on Modified TiO₂/AC Composite Photocatalyst”. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3), 572—576
38. Sánchez B. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas*, (2004) Ciemat
39. Satuf, M. L., Brandi, R. J., Cassano, A. E., Alfano, O. M. (2007) “Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol”. *Catalysis Today*, 129, 110–117
40. Selishchev D.S, Kolinko P.A, Kozlov D. (2010) “Adsorbent as an essential participant in photocatalytic processes of water and air purification: Computer simulation study”. *Applied Catalysis A: General*, 140–149
41. Sifuentes, V. H. M. (2000), “*Simulación de procesos en Ingeniería Química*”. México: Ed. Plaza y Valdés.
42. Tomas̃ic, V. Jovic, F. , Gomzi, Z. (2008)“Photocatalytic oxidation of toluene in the gas phase: Modelling an annular photocatalytic reactor”. *Catalysis Today*, 137, 350–356
43. Wingrove, A. Caret, R. (2003). “*Química orgánica*”. Editorial Oxford
44. Zhang L, Anderson W, Zhang Z. (2006) “Development and modeling of a rotating disc photocatalytic reactor for wastewater treatment”. *Chemical Engineering Journal*, 121, 125–134

Anexo I. Principios del Método de elemento Finito

El método de elementos finitos, es un método numérico empleado para la solución de problemas de ingeniería que involucran un alto grado de complejidad. La idea general del método de elemento finito es la división de un continuo en un conjunto de pequeños elementos interconectados por una serie de puntos llamados nodos. Las ecuaciones que rigen el comportamiento del continuo, regirán también el del elemento. De esta forma es posible sustituir un sistema continuo que es regido por ecuaciones diferenciales a un sistema cuyo comportamiento se modela por un sistema de ecuaciones algebraicas lineales o no. El método de los elementos finitos supone, para la solución del problema, el dominio discretizado en subdominios llamados elementos. El método maneja los siguientes conceptos:

- **Dominio:** es el espacio geométrico donde se va a analizar el sistema.
- **Condiciones de contorno:** son variables conocidas y que condicionan el cambio del sistema, por ejemplo Temperaturas, velocidad de fluido, Intensidad de radiación, etc.
- **Incógnitas:** Son las variables del sistema que deseamos conocer después de que las condiciones de contorno han actuado sobre el sistema.
- **Discretización:** Es el proceso de modelación de un cuerpo que consiste en la división equivalente del mismo, en un sistema conformado por cuerpos más pequeños (elementos finitos) interconectados por medio de puntos comunes o nodos, los cuales forman superficies y se comportan como volúmenes de control independientes, los que a su vez son afectados por las condiciones frontera que afectan al cuerpo estudiado como un todo.

Planteando la ecuación diferencial que describe el comportamiento de la incógnita que se desea calcular para todo el elemento, se llegan a fórmulas que relacionan el comportamiento en el interior del mismo con el valor de las incógnitas en cada nodo. Este paso se realiza por medio de unas funciones llamadas de interpolación, ya que estas

interpolan el valor de la variable nodal dentro del elemento. Es decir, se obtiene un sistema de ecuaciones algebraicas al remplazar la ecuación diferencial como:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{n+1} - u_n}{\Delta x} \quad (\text{E.1})$$

Al emplear las funciones de interpolación se obtienen para cada nodo un sistema de ecuaciones, el cual es resuelto por métodos iterativos de resolución de sistemas de ecuaciones algebraicas.

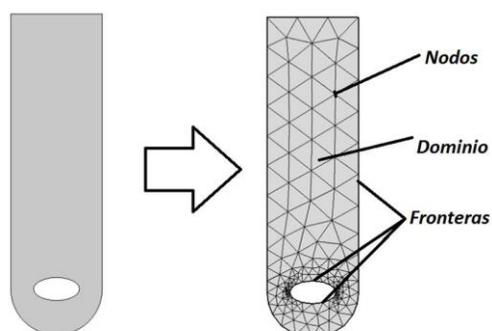


Figura A1. Discretizado del dominio geométrico empleado en el Método de Elemento Finito

Anexo II. Artículo de Investigación

MODELING AND SIMULATION OF RADIANT FIELD IN AN PHOTOREACTOR USING A FOUR FLUX MODEL

O. Alvarado^{1*}, A. Ramírez¹, R. Natividad², R. Romero², J. Moreira³

¹ *Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, México.*

² *Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEMéx-UNAM, Toluca, México.*

³ *Faculty of Engineering Science, Chemical Reactor Engineering Centre, University of Western Ontario, London Ontario, Canada N6A 5B9*

*Contact: rolon_83@live.com

Abstract

The development of a complete model for modeling photocatalytic reactors demands the mathematical emulation of the radiant field. This paper is focused in the study, simulation, and modeling of absorption and scattering of radiation by a solid semiconductor inside a photoreactor. For this purpose, a cylindrical Four Flux model is proposed to simulate. Through this model, the local volumetric rate of photon absorption (LVRPA) is obtained, which is an important parameter to establish the reaction rate equation of organic compounds oxidation. For modeling, a set of partial differential equations, the adequate boundary conditions, and the assumptions to facilitate the solution were established. The simulation was carried out with the commercial software COMSOL Multiphysics®, for two different solid catalysts, employing an annular photocatalytic reactor. The results were compared with data obtained by both the Monte Carlo method and Six Flux model. It was found that the results from the four flux model proposed here were very similar to those obtained by Monte Carlo and the Six flux model albeit with a less complex solution.

Keywords

Photocatalytic reactor, radiant field, local volumetric rate of photon absorption, Monte Carlo method, Six Flux Model, Four Flux Model, Modeling

1. Introduction

The photocatalytic processes have been subject of several studies in recent years and have been employed for many applications, such as treatment of wastewaters [de Lasa et al. 2005; Garcés et al. 2004; Li puma, Lock 2001; Zang et al. 2006, Blanco and Malato 2006], for air purification in polluted environments with volatile organic compounds [Blanco and Malato 2006; Passalía et al. 2011] and synthesis of fine organic compounds such as benzaldehyde, which is obtained by photocatalytic oxidation of benzyl alcohol [Augligniaro et al. 2008; Higashimoto et al. 2009, Hurtado et al. 2013]. In the vast literature concerning to photocatalytic processes, the following important variables can be identified as highly important, since they determine the photocatalytic reaction rate: catalyst type and concentration, reagents type and concentration, geometry and type of reactor (which determine the hydrodynamics), and characteristics of the radiation inside the photoreactor. This large number of variables makes modeling and simulation of photocatalytic reactor desirable in order to reduce and guide the experimental investigation regarding photocatalytic processes. Therefore, the development of a complete model of photocatalytic reactor requires including different sub-models to describe the phenomena inside the reactor [Li Puma y Brucato, 2007; Cassano et al, 1995; Li Puma 2008]. In this sense, the modeling of absorption and scattering of radiation is very important because the performance of the reaction system depends on the LVRPA, which represents the amount of light being absorbed by the catalyst by unit of time and unit of volume on a given point inside the reactor [Satuf et al, 2007]. To calculate the LVRPA it is necessary to solve the radiation transfer equation (RTE) [Cassano et al. 1995; Bolton et al, 2000], which is given as:

$$\frac{dI_{\lambda}(x,\Omega)}{dx} = -\beta_{\lambda}I_{\lambda}(x, \Omega) + \frac{\sigma_{\lambda}}{2} \int_{4\pi} I_{\lambda}(x, \Omega')p(\Omega \rightarrow, \Omega') d\Omega \quad (1)$$

Where I_{λ} is spectral radiation intensity, λ represents the wavelength, β_{λ} is the extinction coefficient, which is the sum of absorption coefficient κ_{λ} and scattering coefficient, σ_{λ} . The ratio $\sigma_{\lambda}/\beta_{\lambda}$ is the scattering albedo coefficient. Ω is the solid angle and $p(\Omega \rightarrow, \Omega')$ is the phase function which represents the redistribution of radiation after the scattering event. According to the first term in the right side of Equation (1), the intensity is diminished by effect of scattering and absorption. This decrease is characterized by the extinction coefficient. There is also an increase in the intensity due to the scattering from other directions, and it is represented by the second term in the right hand side of Equation (1)

[Satuf et al. 2007; Orozco et al, 2009]. The analytical solution of the RTE is a complex task limited to simple reactor geometries with specific assumptions. A viable alternative is to employ either computational numerical methods or simplified analytical methods. Among numerical methods, it can be mentioned the Monte Carlo method, which is a statistical method, is known as highly accurate that requires large computational effort [Brucato et al, 2006; Moreira et al., 2011, Moreira, 2011]; The Two Flux model (TFM) and the Six Flux Model (SFM), which are constituted by algebraic equations and are based on flat plates geometry [Li Puma y Brucato, 2007; Li puma, Lock 2001; Li Puma, 2005]. In order to perform the simulation of a photocatalytic reactor by employing the commercial software COMSOL Multiphysics®, it is necessary to account with a mathematical model of radiation whose differential equations can be coupled with the differential equations that describe the hydrodynamics and reaction rate [Passalia et al. 2011]. In this work a new cylindrical Four Flux model is proposed. This model has the advantage of being constituted by differential equations that can be simultaneously solved with both the reaction rate and hydrodynamics models. The solution of Four flux model was conducted with COMSOL Multiphysics® and implies a less effort computational than the Monte Carlo Method. As the model is based on cylindrical geometry, it can represent the radiant field inside a cylindrical reactor better than the models based on flat slabs geometries.

2. Methodology

Four Flux Model in cylindrical coordinates

A simplified model of cylindrical Four Flux is proposed. In this model, the incident radiation on a given point inside of the reaction space is taken as the sum of the radiation flux traveling from the light source towards that point and the backscattered radiation flux from both axial and radial directions. The balance is performed in a differential volume element shell shaped in cylindrical coordinates. It is assumed that the variation of the flux of photons occurs only in the axial and radial directions (Figure 1).

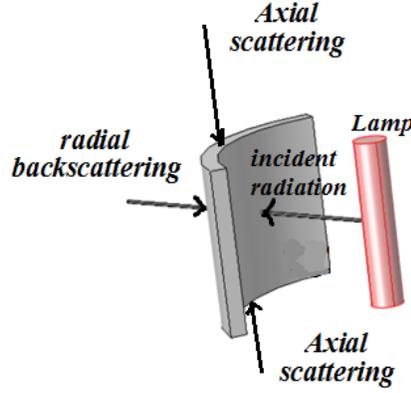


Figure 1. Directions of the fluxes of scattering photons in the four flux model

The flux of incident radiation (G), the flux entering the differential element due to backscattering (g_b), and the fluxes entering from bottom and upper walls (g_a and g_c respectively), respectively. The parameters p_f, p_b, p_a, p_c represent the probabilities of occurring backscattering in the corresponding directions. The amount and area of the catalytic particles are n_p, a_p , respectively. In order to establish the model is necessary to perform a balance of incident radiation, G , in the radial direction.

$$\{input\ photons\} - \{output\ photons\} = \{absorbed\ photons\} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{l} \text{input radiation} \\ \text{flux from the source} \\ \text{in the wall at } r \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{output radiation} \\ \text{flux from the source} \\ \text{in the wall at } r + \Delta r \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{input radiation} \\ \text{flux by scattering} \\ \text{in the wall at } r + \Delta r \end{array} \right\} + \\ & \left\{ \begin{array}{l} \text{input radiation} \\ \text{flux by scattering} \\ \text{in the upper wall} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{input radiation} \\ \text{flux by scattering} \\ \text{in the bottom wall} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{output radiation} \\ \text{flux from the} \\ \text{source by dispersion} \end{array} \right\} = \\ & \left\{ \begin{array}{l} \text{Radiation absorbed} \\ \text{in the} \\ \text{volume element} \end{array} \right\} \quad (3) \end{aligned}$$

So that the balance is:

$$\begin{aligned} & G2\pi r\Delta z|_r - G(2\pi r\Delta z)|_{r+\Delta r} + g_b\omega(2\pi r\Delta r\Delta z)(n_p a_p p_b) + g_a\omega(2\pi r\Delta r\Delta z)(n_p a_p p_b) + \\ & g_c\omega(2\pi r\Delta r\Delta z)(n_p a_p p_c) - G\omega(n_p a_p p_b)(2\pi r\Delta r\Delta z) = G(1 - \omega)(n_p a_p)(2\pi r\Delta r\Delta z) \end{aligned} \quad (4)$$

By reordering and applying $\lim_{\Delta r \rightarrow 0}$

$$\frac{d(rG)}{dr} = \left(\frac{r}{\beta \cdot C_{cat}} \right) \left(\omega(g_b p_b + g_a p_a + g_c p_c) - G(1 - \omega p_f) \right) \quad (5)$$

where

$$\omega p_b + \omega p_a + \omega p_c + \omega p_f + (1 - \omega) = 1 \quad (6)$$

$$\left(\frac{1}{\frac{1}{n_p a_p}} \right) = \left(\frac{1}{\beta \cdot C_{cat}} \right) \quad (7)$$

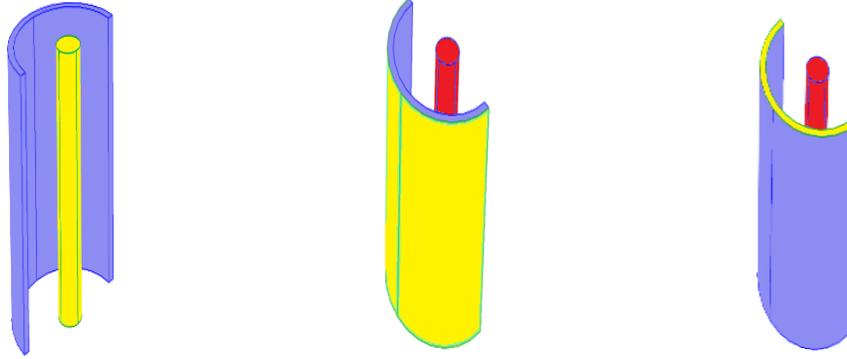
The term $\left(\frac{1}{[1/n_p a_p]} \right)$ is the extinction characteristic length. It has been suggested (Li Puma et al, 2004) that the extinction characteristic length can be replaced by the inverse of the extinction volumetric coefficient $(1/\beta \cdot C_{cat})$. Physically this represents the mean free path of the photons in the slurry. Doing a similar balance in the backscattering directions, the following equations are obtained,

$$\frac{d(r g_b)}{dr} = \left(\frac{r}{\beta \cdot C_{cat}} \right) \left(\omega(G p_b + g_a p_c + g_c p_a) - g_b(1 - \omega p_f) \right) \quad (8)$$

$$\frac{d(r g_a)}{dz} = \left(\frac{r}{\beta \cdot C_{cat}} \right) \left(\omega(G p_c + g_b p_a + g_c p_b) - g_a(1 - \omega p_f) \right) \quad (9)$$

$$\frac{d(r g_c)}{dz} = \left(\frac{r}{\beta \cdot C_{cat}} \right) \left(\omega(G p_a + g_a p_b + g_b p_c) - g_c(1 - \omega p_f) \right) \quad (10)$$

Equations 5, 8, 9 and 10 are solved simultaneously applying the suitable boundary conditions showed in Figure 2 (yellow color represents the selected wall as boundary).



$$G(r = r_{lamp}) = I_{r,z} \quad g_b(r = r_{reactor}) = 0 \quad g_{a,c}(z = L_{reactor}) = g_{a,c}(z = 0) = 0$$

Figure 2. Boundary conditions used in the four flux model

The LVRPA using the four flux model can be calculated by the following expression,

$$LVRPA = G(\kappa_i) \quad (11)$$

To solve the four flux model, the software COMOSOL Multiphysics® is employed. For comparison purposes, a program in Matlab® was performed to conduct both Monte Carlo method [Moreira et al 2011; el Mehdi Zekri and Colbeau-Justin 2013] and Six Flux model [Brucato et al 2006; Li Puma, Brucato 2007] for modeling the radiation field. The modeled

geometry was an annular reactor with the lamp centered in the axial axis. The power output of the lamp was 4 watts and emits radiation with a wavelength of 315 nm. The catalysts employed in the study are TiO₂ DP 25 ($\sigma_{\lambda} = 5.6077C_{cat} \left[\frac{1}{m} \right]$; $\tau_{\lambda} = 0.6394C_{cat} \left[\frac{1}{m} \right]$) and TiO₂ Anatase ($\sigma_{\lambda} = 3.1149C_{cat} \left[\frac{1}{m} \right]$; $\tau_{\lambda} = 0.3957C_{cat} \left[\frac{1}{m} \right]$) [Moreira 2011; Moreira et al, 2011]. These were chosen mainly due to the availability of optical properties in the literature.

3. Results

The results obtained with the four flux model were compared with the data obtained by Monte Carlo method and Six Flux Model. Figure 3 shows the profiles of LVRPA as function of radius at middle length of the lamp. The profiles correspond to catalyst TiO₂ DP 25 employing the three models. Figure 4 shows the profiles of LVRPA corresponding to catalyst TiO₂ Anatase. As can be seen, in general, the results obtained by the four flux model fit reasonably well the results obtained by Monte Carlo method. Figure 5 shows the profiles of incident radiation obtained by solving the four flux model with COMSOL Multiphysics ®, for both catalysts. It can be observed that at low concentrations of catalyst, the irradiated area is larger than the irradiated area at high concentrations. This is due to an obstruction effect for the particles of catalyst, because the high concentrations hinder the penetration of the radiation in the slurry. The catalyst DP 25 produces an irradiated area smaller than that obtained when using TiO₂ Anatase at the same concentration. This is mainly due to a high scattering coefficient, but at the same time low values of LVRPA are obtained due to low values of absorption coefficient. In order to improve the performance of the reactor it is important to achieve high values of LVRPA because it favors the chemical reaction but at the same time it is necessary to guarantee a great irradiated area to promote the excitation of the highest amount of catalyst while preventing dark zones within the annular section.

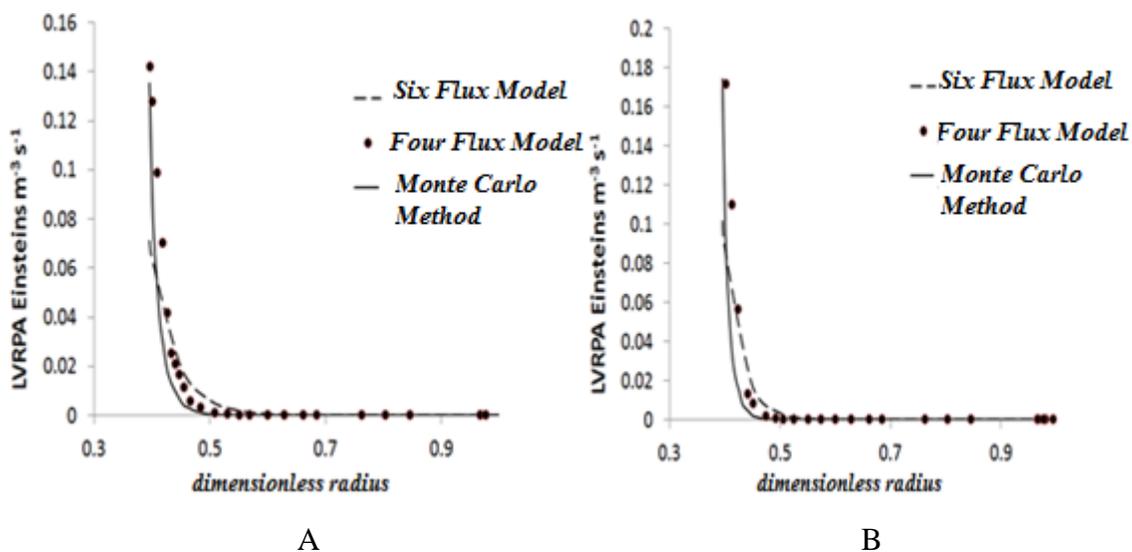


Figure 3. Comparison of the profiles of LVRPA calculated by the four flux and six flux models and Monte Carlo Method for the catalyst TiO₂ DP 25 with concentrations of A)140 g/m³; B)200g/m³.

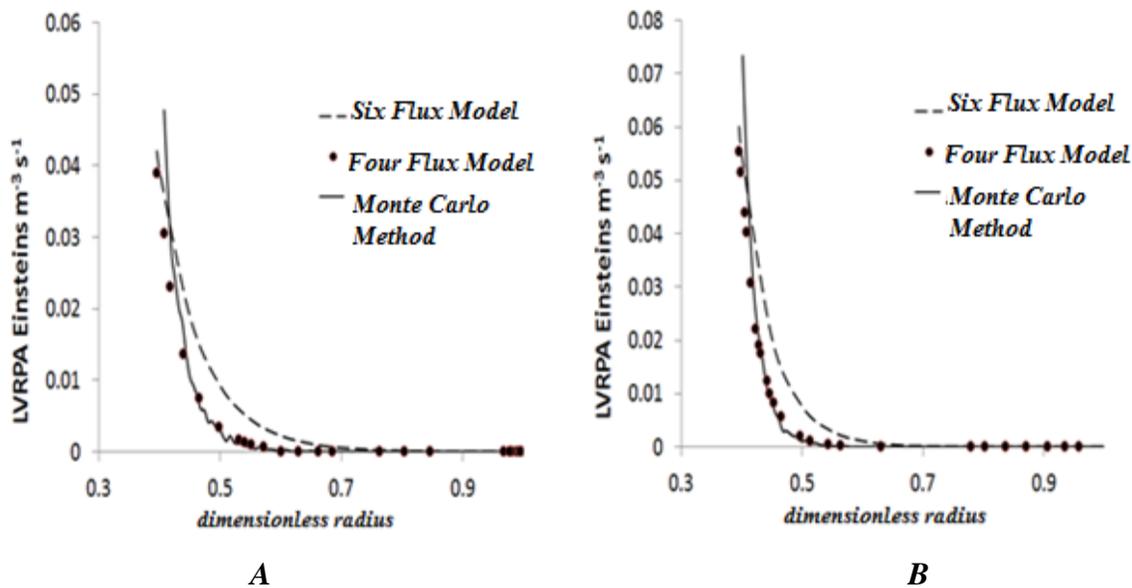
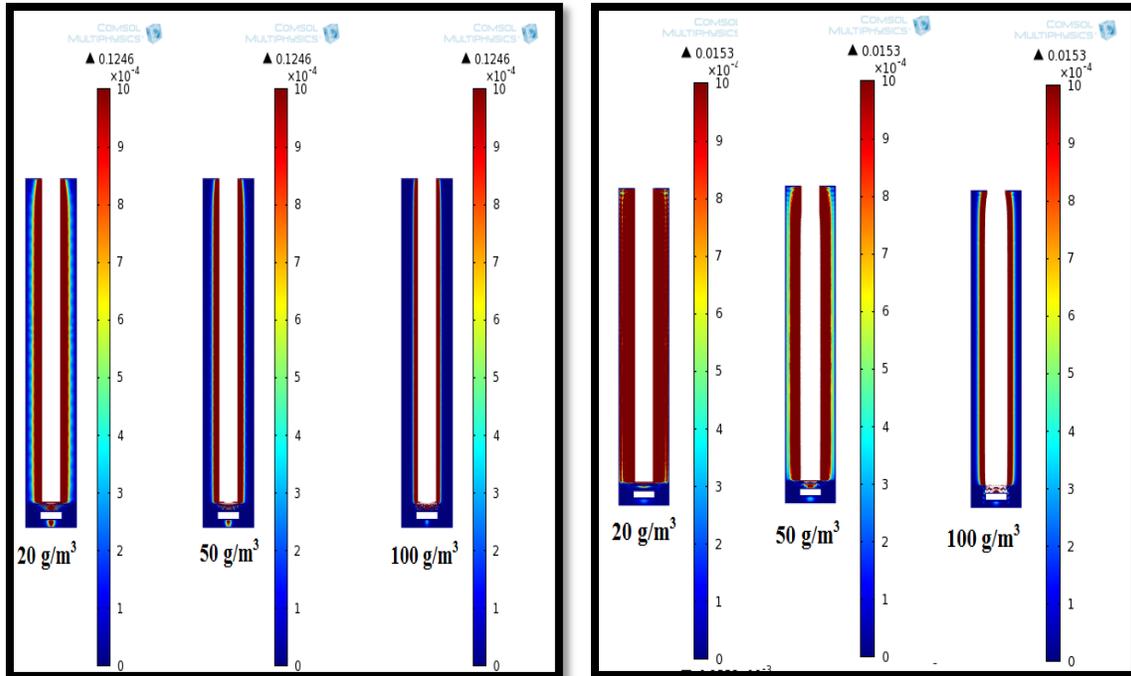


Figure 4. Comparison of the profiles of LVRPA calculated by the four flux and six flux models and Monte Carlo Method for the catalyst TiO₂ Anatase with concentrations of A)140 g/m³; B)200g/m³.



a) TiO_2 DP25

b) TiO_2 Anatase

Figure 5. Profiles of LVRPA that was obtained using the four flux model employing COMSOL Multiphysics® for the Catalysts TiO_2 DP25 and Anatase at different concentrations of catalyst

4. Conclusions

A four fluxes model was developed in order to simulate the radiation field in an annular photocatalytic reactor. For the system studied, the established Four Flux model showed a good agreement with the results calculated by Monte Carlo method and Six Flux model. Therefore, the developed Four Flux model can be a useful tool to simulate the radiation field, and to select experimentation parameters (i.e. catalyst concentration) regarding photocatalytic processes. It is important to achieve high values of LVRPA because it favors the chemical reaction but at the same time it is necessary to guarantee a great irradiated area to promote the excitation of the highest amount of catalyst, while preventing any dark zones within the annular section.

Acknowledgments

The authors are grateful to PROMEP for the financial support through the project 103.5/13/5257. Mr. Alvarado is grateful to CONACYT for the provided scholarship (481425/273660) to conduct postgraduate studies.

Nomenclature

I_λ	Spectral radiation intensity	Einsteins $s^{-1}m^{-2}sr^{-1}$
C_{cat}	Catalyst concentration	$kg\ m^{-3}$
$a_{l\text{apara}}$	Area of lamp	m^2
a_p	Area of particles of catalyst	m^2
g_a	Flux scattering radiation toward upper	Einsteins $s^{-1}m^{-2}$
g_b	Flux back scattering radiation	Einsteins $s^{-1}m^{-2}$
g_c	Flux scattering radiation to bottom	Einsteins $s^{-1}m^{-2}$
n_p	Number of catalyst particles	m^{-3}
p_a	Probabilities of scattering toward up	
p_b	Probabilities of back scattering	
p_f	Probabilities of forward scattering	
$r_{l\text{ampara}}$	Radius of lamp	m
LVRPA	Local volumetric rate of absorption of photons	Einstein $m^{-3} s^{-1}$
V	Volume	m^3
G	Flux incident radiation	Einsteins $s^{-1}m^{-2}$
$p(\Omega \rightarrow, \Omega')$	Phase function	
r	Radial coordinate	m
z	Coordinate axial	m
Greek letter		
β_λ	Extinction coefficient	m^{-1}
σ_λ	Scattering coefficient	m^{-1}
Ω	Solid angle	Sr
λ	Wavelength	
ω	Albedo coefficient	
κ_λ	Absorption coefficient	m^{-1}

References

1. Augugliaro V, Kisch H, Loddo V, Lopez Muñoz MJ, Marquez C, Palmisano G, Palmisano L, et al. (2008) "Photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in aqueous suspension of home-prepared titanium dioxide 1: Selectivity enhancement by aliphatic alcohols". En *Applied Catalysis A: General* No. 349 (2008) pp. 182–188
2. Blanco J, Malato S. "Tecnología de fotocátalisis solar: Utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales".(1996) Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería
3. Bolton, J.R. (2000) . "Calculation of ultraviolet fluence rate distributions in an annular reactor: Significance of refraction and reflection". En *Elsevier Science Ltd*. Vol. 34, No. 13, pp. 3315-3324
4. Brucato A, Cassano AE, Grisafi F, Montante G, Rizzuti L, Vela G. (2006) "Estimating radiant fields in flat heterogeneous photoreactors by the six-flux model". En *AIChE Journal*, 52 (11), 3882
5. Cassano A.E; Martín, C.A. Brandi R.J. y Alfano, O.M,(1995) *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 2155-2201.
6. De Lasa H, Serrano B, Salaices M., "Photocatalytic reaction engineering". (2005) Nueva York: Springer Science-h Business Media, LLC.
7. Franco A.(2006). "Degradación del (2,2 - estilbeno disulfonato, 4,4 - bis ((4 - anilino - 6 - morfolino - s - triazinil) amino), por fotocátalisis" en *Scientia et technica*. xii:2006 pp. 407-412.
8. Garcés L, Mejía E, Santamaría J. (2004) "La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales". *Revista Lasallista de Investigación*. pp. 83-92
9. Gora, A., Toepfer, B., Puddu, V., Li Puma, G. (2006)"Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: Reaction kinetics analysis". En *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 1–10
10. Higashimoto S, Kitao N, Yoshida N, Sakura T, Azuma M, Ohue H, Sakata Y. (2009) "Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives in to corresponding aldehydes by molecular oxygen titanium dioxide under visible light irradiation". En *Journal of Catalysis* No. 266 (2009) pp. 279–285
11. Hurtado, L. Torres-García, E. Romero, R. Ramirez – Serrano A. Wood, J. Natividad, R. (2013), "Photocatalytic performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{VMoO}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds". En *Chemical Engineering Journal* 234 (2013) 327–337
12. Li Puma G, Lock Yue P., (2001) "A Novel Fountain Photocatalytic Reactor for Water Treatment and Purification: Modeling and Design". En *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) pp. 5162-5169
13. Li Puma G. (2008) "Modeling of Thin-Film Slurry Photocatalytic Reactors Affected by Radiation Scattering". *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 242–255
14. Li Puma G. Lock Yue, P. (2003) "Modelling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification". En *Chemical Engineering Science* 58 (2003) pp. 2269 – 2281
15. Li Puma, G. (2005) "Dimensionless analysis of photocatalytic reactors using suspended solid photocatalysts". En *Chemical Engineering Research and Design*, 83(A7): 820–826

16. Li Puma, G. Brucato A. (2007) "Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models". En *Catalysis Today* 122 (2007) pp. 78–90
17. Li Puma, G. Nee Khor, J. Brucato, A. (2004). "Modeling of annular photocatalytic reactor for water purification: Oxidación de pesticidas". En *Environmental science & technology*, 2004, 38, pp. 3737-3745
18. Moreira Del Rio, Jesus (2011), 'Photocatalytic degradation of phenolic compounds in water: irradiation and kinetic modeling', Tesis Doctoral. (The University of Western Ontario London, Ontario, Canada)
19. Moreira, J. Serrano B; Ortiz A. De Lasa, H. (2011) "TiO₂ absorption and scattering coefficients using Monte Carlo method and macroscopic balances in a photo – CREC unit". En *chemical engineering science* 66(2011) 5813 – 5821.
20. Orozco S.L., Arancibia C.A., Suárez R. "Radiation absorption and degradation of an azodye in a hybrid photocatalytic reactor". *Chemical Engineering Science* 64 (2009) pp. 2173-2185
21. Ortiz de la Plata GB, Alfano OM, Cassano AE. (2008) "Optical properties of goethite catalyst for heterogeneous photo-Fenton reactions: Comparison with a titanium dioxide catalyst". En *Chemical Engineering Journal*, 137 (2), 396 (2008).
22. Passalía C, Alfano O, Brandi R. (2011) "Modeling and Experimental Verification of a Corrugated Plate Photocatalytic Reactor Using Computational Fluid Dynamics". En *Industrial Engineering Chemistry Research*. No.50 (2011) pp. 9077–9086
23. Sánchez B. "Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas", (2004) Ciemat
24. Satuf, M. L., Brandi, R. J., Cassano, A. E., Alfano, O. M. (2007) "Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol". En *Catalysis Today* 129 (2007) pp. 110–117
25. Zhang L, Anderson W, Zhang Z. (2006) "Development and modeling of a rotating disc photocatalytic reactor for wastewater treatment". En *Chemical Engineering Journal* 121 (2006) pp. 125–134