UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS

ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES Y TECNOLOGÍA

Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica

APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE FLUIDODINÁMICA COMPUTACIONAL AL MODELADO Y SIMULACION DE REACTORES FOTOCATALÍTICOS A PARTIR DE PARAMETROS CINÉTICOS INTRÍNSECOS

MEMORIA

Que para optar

al grado de Doctora

presenta

CINTIA CASADO MERINO

2017

Javier Marugán Aguado, Profesor Titular de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos.

y

Rafael van Grieken Salvador, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos,

Certifican:

Que el presente trabajo de investigación titulado "Aplicación de Técnicas de Fluidodinámica Computacional al Modelado y Simulación de Reactores Fotocatalíticos a partir de Parámetros Cinéticos Intrínsecos" " constituye la memoria que presenta la Ingeniera Cintia Casado Merino para aspirar al grado de Doctora por la Universidad Rey Juan Carlos, y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a de de 2017.

Fdo: Javier Marugán Aguado Fdo: Rafael van Grieken Salvador

Agradecimientos

La presente investigación se desarrolló en el Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos, bajo la dirección de los profesores D. Javier Marugán Aguado y D. Rafael van Grieken Salvador, a los que quiero agradecer el interés y la confianza que han depositado en mí. Especialmente a Javier Marugán, mi más sincero agradecimiento por la paciencia conmigo durante todos estos años, sus consejos y especialmente por transmitirme su inquietud investigadora.

Me gustaría agradecer la ayuda de Ruud Timmers, y Cristina Adán, agradecer a todos mis compañeros del Centro de Apoyo Tecnológico de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales, por hacerme las horas de laboratorio más entretenidas, y especialmente a Marcos, Ángela, y Aitor, por dejarme aprender con ellos, su interés y buena actitud conmigo. Agradecer a todos mis compañeros del Grupo de Ingenería Química por el apoyo prestado en estos años, y sobre todo a mis compañeras de promoción por hacer estos años mucho más llevaderos, por la amistad y por los buenos ratos compartidos.

También quisiera agradecer a D. Eric Adams por el aprendizaje durante mi trabajo en Massachusetts, y a la D. Laura Torrente por la supervisión del trabajo realizado durante mi estancia en Cambridge. Y a quienes he conocido en estos viajes y me han ayudado en mis estancias.

A mis amigos de siempre que me escucharon con cariño, y lo último, pero más importante, a mi familia. Por haberme transmitido el amor a la educación y su apoyo incondicional en todas mis decisiones profesionales, y a Jose, por su paciencia y su ayuda. Sin ellos no habría sido posible la consecución de este trabajo.

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL 7
SUMMARY 12
1.RESUMEN 66
2. INTRODUCCIÓN. 74
2.1. LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA. 74
2.1.1. Fundamentos. 75
2.1.2. Dióxido de titanio. 77
2.1.4. Parámetros que afectan al proceso fotocatalítico. 79
2.2. REACTORES FOTOCATALÍTICOS. 81
2.2.1. Configuración del catalizador. 82
2.2.2. Fuentes de iluminación artificiales. 83
2.2.3. Radiación Solar. 84
2.2.4. Reactores Solares. 87
2.3. MODELADO DE REACTORES FOTOCATALÍTICOS 89
2.3.1. Aplicación de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD). 91
2.4. OBJETO Y ALCANCE DE ESTA INVESTIGACIÓN. 93
3. METODOLOGÍA 98
3.1. REACTORES FOTOCATALÍTICOS UTILIZADOS. 101
3.2. MÉTODO VOLUMENES FINITOS 104
3.2.1. La importancia del mallado 105
3.2.2. Métodos de interpolación 109
3.3. MODELADO DE LA FLUIDODINÁMICA 110
3.3.1. Ecuaciones de continuidad y conservación del momento 110
3.3.2. Modelado de la turbulencia 111
3.3.3. Expresiones para el cálculo del perfil de velocidades en tubos lisos. 112
3.4. MODELADO DEL TRANSPORTE DE RADIACIÓN 113
3.4.1 Ecuación de transferencia de radiación 113
3.4.2 Método de la ordenada discreta 115
3.4.3 Propiedades ópticas del TiO_2. 116

3.5. MODELADO DE LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA Y EL TRANSPORTE DE MATERIA 118
3.6. ESPECIFICACIONES DEL MODELO 123
3.6.1. Modelado de las fuentes de iluminación. 123
3.6.2. Propiedades físicas y condiciones de contorno. 132
3.6.3. Criterios de convergencia 134
3.7. ENSAYOS EXPERIMENTALES 135
3.7.1. Curva de distribución de tiempos de residencia (RTD). 135
3.7.2. Reacciones Fotocatalíticas. 137
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 142
4.1 OBTENCIÓN PARÁMETROS CINÉTICOS INTRÍNSECOS 142
4.1.1 Modelo cinético para la fotooxidación de metanol 142
4.1.2 Determinación de los parámetros cinéticos intrínsecos para la fotooxidación de metanol 147
4.2 REACTOR FOTOCATALÍTICO ANULAR (RF-A) 150
4.2.1 Geometría y mallado 150
4.2.2 Distribución de luz en el reactor 152
4.2.3 Hidrodinámica y transferencia de materia 157
4.2.4 Actividad fotocatalítica 161
4.3 REACTOR FOTOCATALÍTICO TUBULAR (RF-T) 165
4.3.1 Geometría y mallado 165
4.3.2 Distribución de luz en el reactor 167
4.3.3 Hidrodinámica y transferencia de materia 175
4.3.4 Actividad fotocatalítica 177
4.4. RF-CPC: ILUMINACIÓN ARTIFICIAL 181
4.4.1 Geometría y mallado 181
4.4.2 Distribución de luz en el reactor. 182
4.4.3 Hidrodinámica y transferencia de materia 194
4.4.4. Actividad fotocatalítica 197
4.5 RF-CPC: ILUMINACIÓN SOLAR 201
4.5.1. Evaluación de la herramienta *Calculadora Solar.* 201
4.5.2 Actividad fotocatalítica 205
5. CONCLUSIONES 214

RECOMENDACIONES FUTURAS 219
REFERENCIAS. 221
LISTADO DE FIGURAS. 229
LISTADO DE TABLAS. 237
GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIATURAS. 239
APÉNDICE A: ESPECIFICACIONES LÁMPARA PHILIPS 243
APÉNDICE B: ESPECIFICACIONES DISPOSITIVOS LEDS 247
APÉNDICE C: ESPECIFICACIONES LÁMPARA XENÓN 255

SUMMARY

SUMMARY

I. INTRODUCTION

Heterogeneous photocatalysis has been shown to be a promising and environmental friendly photochemical process for water and air treatment due to the possibility of using solar radiation as a primary source of energy. It is considered an Advanced Oxidation Process (AOP), a family of technologies that have in common the production of hydroxyl radicals (•OH) as oxidant mediators for the unselective oxidation of organic pollutants. Among the AOPs, heterogeneous photocatalysis has the advantage of its favourable operation conditions: ambient temperature and pressure, with oxygen from the air as oxidizing agent, and usually titanium oxide as catalyst, a low cost material with high chemical stability.

The term photocatalysis describes a process in which light is used to activate a catalyst, usually a semiconductor, that modifies the reaction rate of a chemical product without suffering changes at the end of the process, and do not present catalytic activity in the absence of radiation. The difference between photocatalysis and catalysis is the catalyst activation approach. The photonic activation in the photocatalytic processes replaces the thermal activation of the catalyst that takes place in the conventional catalysis, usually constituting the limiting step the radiation transport in the reactor.

The photocatalytic process begins when the semiconductor material is illuminated with photons with energy equal or greater than the catalyst band gap ($h\upsilon \geq E_g$) and an electron-hole pair (e^-/h^+) is generated by promoting en electron from the valence band to the conduction band. The generated e^-/h^+ can migrate to the semiconductor surface and be transferred to acceptor and donor molecules. The excited electron produces the reduction semi-reaction in the conduction band. On the other hand, the transfer of an electron from a reducing molecule to fill a gap in the valence band causes the oxidation semi-reaction, that will potentially generate the hydroxyl radicals or other radical species usually considered as responsible of the photocatalytic activity. These simultaneous reactions of oxidation and reduction takes place at the interface between the catalyst surface and the fluid (liquid or gas). The efficiency of the processes is limited by the fact that electron transfer processes compete with electron-hole recombination, a process that dissipates as heat the energy absorbed from the photons[1].

[1] J.M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catal. Today. 53 (1999) 115–129.

The use of TiO_2 as a photocatalyst is based on its electronic structure, with an E_g value of 3.0-3.2 eV, energy corresponding to a wavelength in the range of 414-388 nm.[2] This causes the degradation of organic compounds by heterogeneous photocatalysis to be very limited for wavelengths corresponding to the ultraviolet region, what means that only about a 5% of the sunlight spectrum that reaches the Earth can be used in the photocatalytic processes[3].

Photocatalysis, like other AOPs, is especially useful in those cases where conventional methods are not efficient, complex or expensive. Generally, it is used for the treatment of non-biodegradable contaminants, when the pollutant concentration is low or medium. The low selectivity of the photocatalytic process allows also the treatment of complex mixtures. The field of photocatalysis covers many applications besides water treatment, such as air pollution treatment, soils treatment, self-cleaning surfaces, green chemistry and clean production of energy, food packaging and biomedical and medical applications. In the case of water purification, the spectrum of contaminants that are susceptible to be removed by photocatalytic processes is very wide[4].

Despite the many advantages of photocatalysis for water purification and the extensive laboratory research done in this field, including 13500 papers, reviews and reference work over the last 38 years[5],photocatalytic technologies for water remediation are not fully industrially developed yet. Tremendous efforts have been devoted to improve photocatalytic efficiency of TiO_2 by doping with metals or non-metals or to the development on new photocatalytic materials. Materials improvement has been accompanied with extensive research to identify reaction mechanisms and obtain appropriate kinetic models, but there are several challenges preventing the development of this technology to the commercial scale[6]: mass transfer limitations, catalyst deactivation, generation of intermediate products and by-products and especially low quantum efficiency of the process, requiring further developments on the optimization of the materials, the reactors and the light sources.

The modelling of photocatalytic reactors is one of the challenges in the scaling-up process and industrial development of this technology. Rigorous kinetic description of the photocatalytic process requires the explicit inclusion in the model of the photon absorption rate. However, due to the intrinsic nature of photoactivated processes, it is not possible to achieve a uniform light intensity along the whole reactor volume.

---

[2] M. Schiavello, *Heterogeneous photocatalysis*, Editorial Wiley, ISBN: 978-047-19-67545, Chichester York 1997.
[3] J. Marugán, M.J López-Muñoza, P. Fernández-Ibáñez and S Malato, *Solar Photocatalysis: Fundamentals, Reactors and Applications* in book *Photocatalysis: Applications*. Eds. D.D. Dionysiou, G. Li Puma, J. Ye, J. Schneider, D. Bahnemann, Págs 92–129. ISBN: 978-1-78262-041-9, Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kindomg, 2016.
[4] M. Lazar, S. Varghese, S. Nair, *photocatalytic water treatment by titanium dioxide: recent updates*, Catalysts. 2 (2012) 572–601.
[5] M.E. Leblebici, G. D. Stefanidis, T Van Gerven, *Comparison of photocatalytic space-time yields of 12 reactor designs for wastewater treatment*. Chem. Eng. Process. 97, (2015) 106–111.
[6] J. Kumar, A. Bansal, *CFD modeling of hydrodynamics and mass transfer of Rhodamine B in annular reactor*, Heat Mass Transf. 48 (2012) 2069–2077.

Therefore, an appropriate knowledge of the irradiance distribution inside the reactor is required through the rigorous resolution of the Radiative Transfer Equation (RTE).

Resolution of the RTE in homogeneous systems such as UV/H_2O_2 reactors is relatively simple, as scattering of radiation can be neglected and only absorption should be considered. On the other hand, calculation of radiant fluxes in immobilized TiO_2 surfaces is also relatively easy to accomplish, as the gas or liquid filling the reactor can be considered usually as non-absorbing media, concentrating radiation absorption on the thin TiO_2 layer. In contrast, modelling of the radiation transport in heterogeneous media such as TiO_2 suspensions is mathematically very complex due to the simultaneous presence of volumetric absorption and scattering phenomena.

For this purpose, Computational Fluid Dynamics (CFD) has been shown to be a very promising tool in the design, optimization, and scaling-up of photocatalytic systems for different applications[7], saving time, costs and efforts. Its principal advantage lies on the possibility of coupling the rigorous calculations of the radiative transport equation, in absorbing and scattering media, with the hydrodynamics, radiation transfer, mass transport and chemical reaction rate within the reactor.

Additionally, the determination of intrinsic kinetic parameters in slurry TiO_2 reactors is also hindered by the difficulties in the estimation of the Volumetric Rate of Energy Absorption (VREA) in heterogeneous media. Similarly to thermally activated chemical processes, kinetic experiments in photocatalytic systems require working under chemical reaction kinetic control avoiding mass transfer profiles and differential conversions to simplify the mass balances. However, heterogeneous photoactivated processes also require working under optically differential conditions avoiding radiation profiles. Under these conditions, constant concentration of reactants and VREA along the reactor volume can be assumed for the determination of intrinsic (not averaged) kinetic constants.

The present work reports a procedure for the global computational modelling of photocatalytic reactors considering all the phenomena involved in the process: i) fluid mechanics, ii) radiation transfer, iii) mass transport, and iv) chemical reaction. A schematic diagram of the procedure is shown in **Figure I.1**. Intrinsic kinetic parameters experimentally obtained in an optically differential reactor have been used in the CFD modelling of three different photocatalytic suspension reactors using different lighting technologies (fluorescent mercury lamp, LEDs, xenon lamp and solar light).The most innovative aspect of this PhD Thesis is the development and application of this global approach for the comprehensive multiphysics modelling and simulation of a heterogeneous photocatalytic reactor using TiO_2 in suspension and intrinsic kinetic parameters determined in an optically differential photoreactor.

[7] Y. Boyjoo, M. Ang, V. Pareek, *Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics*, Chem. Eng. Sci. 101 (2013) 764–784.

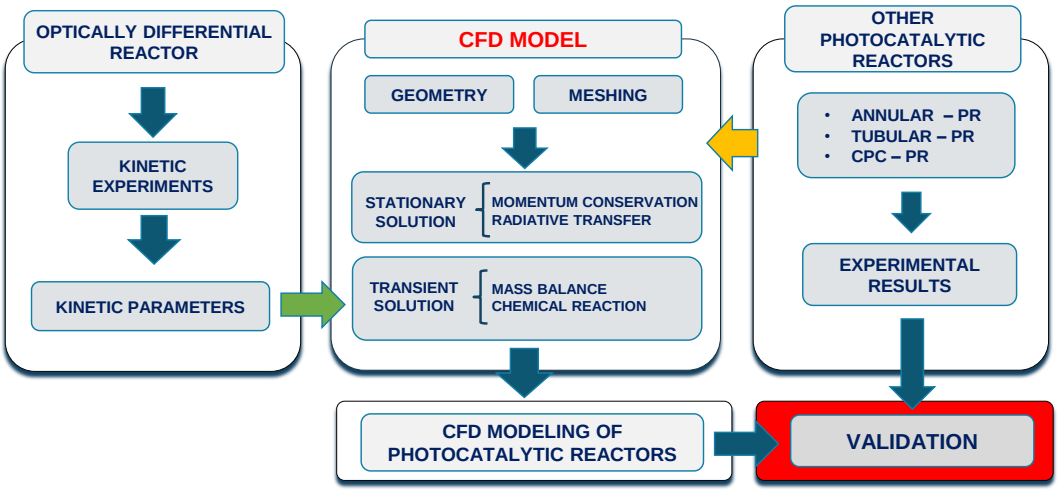


Figure I.1. Developed methodology for the modelling of photocatalytic reactors.

II. METHODOLOGY

There are different CFD software to perform this kind of simulations, such as *Abaquis*, *Ansys*, *Comsol Multiphysics*, etc. This PhD Thesis work has been developed using the commercial product *Ansys Workbench* v.14.5 of ANSYS Inc., one of the bigger companies dedicated to providing process simulation software, with representation in numerous industrial sectors. The modelling of the system has been carried out in three stages based on the use of different tools: pre-processing (geometry and meshing, using *Design Modeller* and *Ansys Meshing* respectively), processing based on the finite volume method (*Ansys Fluent*) and the post-processing software, called *CFD-Post*.

The first step in the modelling of photocatalytic reactors is the study of the reactor geometry, identifying in which regions the equations must be solved, if the geometry present symmetry planes that can simplify the design, and the identification of the physical limits of the system on which the boundary conditions are set. Once the geometry is created, the finite volume method is based on dividing the space into a number of control volumes that do not overlap each other (known as cells or elements), in which the equations will be solved. The cell density obtained in the geometry (meshing) must provide a solution independent of the number of elements. That allows solving the equations that will describe the process in each of the elements or domains that constitute the geometry. After the reactor mesh was made, the resolution strategy was established.

To carry out the simulation, the model was solved in three stages: first the flow field (equations of moment and mass conservation) was calculated, then the radiation field and, finally, the conservation of species (including chemical reaction). The fluid dynamics and the radiation balance were solved at steady state, while the photocatalytic reaction was

simulated in a transient mode. This strategy saves calculation time and provides stability to the system[8], and can be used when the following conditions are met in the reactor[9]:

- It is assumed that the concentration of the dissolved species is sufficiently low to consider that the density and viscosity of the medium are equal to those of the solvent (in this case water). This allows the fluid dynamics to be decoupled from the chemical reaction.
- Reactants and products are transparent to UV light (they do not absorb or disperse light). In this way, the radiation field can be calculated independently of the photochemical reaction.
- The concentration of TiO_2 is homogeneous and independent of the flow. This allows uncoupling the fluid dynamics from the radiation transport. This simplification has been possible since the reactors used have a high degree of mixing, although it must be checked in each case.

Each of the stages that integrate the CFD modelling of photocatalytic reactors, the equations and the boundary conditions established for are described in detail in this section. This CFD modelling methodology has been applied to three different photocatalytic reactors: an annular reactor, a tubular reactor and a compound parabolic collector, coupled with a tubular photoreactor, which will be described below.

II.1 Photocatalytic reactors used

Four different photocatalytic reactors have been used in this research, represented in **Figure II.1**.

[8] R. J. Brandi, O. M. Alfano, A. E. Cassano, *Evaluation of Radiation Absorption in Slurry Photocatalytic Reactors. 1. Assessment of Methods in Use and New Proposal*, Env. sci. & tech, 34(12), (2000). 2623-2630.
[9] A.E. Cassano, C.A. Martin, R.J. Brandi, O.M. Alfano, *Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications*, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 2155–2201.

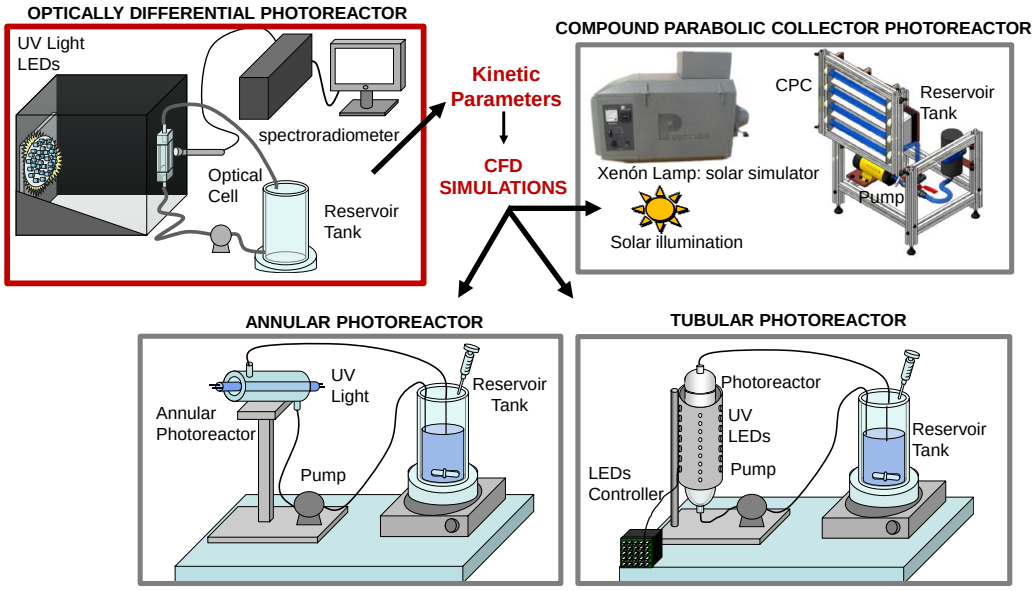


Figure II.1 Schematic representation of the photoreactors used.

- **Optically differential photocatalytic reactor (OD-PR)**

The OD-PR is a 3.2 mL volume continuous flow quartz cell (Hellma QS-130) with an optical path of 1 cm, working under recirculation with a reservoir tank of 15 mL at a flow rate of 3.25 mL·min^{-1} using a micropump (RS M100S). As irradiation source, a board with 36 UV-A LEDs (LED Engin LZ1-00U600, peak emission at 365 nm, minimum radiant flux of 410 mW at 700 mA), was placed at a distance optimized to achieve a uniform irradiation of the cell. The lighting board was developed by the group of Dr. C.T. Clarke from the Department of Electrical and Electronic Engineering at the University of Bath (UoB, UK) and it is coupled to an electronic power supply system with power regulation and a liquid cooling system to dissipate the generated heat. This development has been carried out through the collaboration between the URJC and the UoB within the PCATDES[10] project.

The experimental system allows the measurement of the radiation transmitted through the cell in continuous mode with a spectroradiometer (BlueWave StellarNet Inc.), located in the central position of the outer side of the cell wall. The system is enclosed in a black box to avoid interferences by uncontrolled illumination of the system. The OD-PR was designed to follow the recommendations of Motegh et al[11]: the photocatalytic reactor operates in an optically differential mode when the small gradients in the photon absorption rate do not affect the volume-averaged reaction rate by more than 5% and the

[10] *Photo-catalytic materials for the destruction of recalcitrant organic industrial waste* (PCATDES). FP7-NMP-2012-SMALL-6, Grant Agreement N. 30984600. More information: www.pcatdes.eu

[11] M. Motegh, J. Cen, P.W. Appel, J.R. van Ommen, M.T. Kreutzer, *Photocatalytic-reactor efficiencies and simplified expressions to assess their relevance in kinetic experiments*, Chem. Eng. J. 207 (2012) 607–615

suggested maximum optical thickness (τ, product of the extinction coefficient, β, and the optical path) value was $\tau \approx 0.25$.

- **Annular photocatalytic reactor (A-PR)**

The A-PR is an annular photoreactor with 50 mm outer tube diameter, 30 mm inner tube diameter, 150 mm total length and 6 mm inlet and outlet diameter tubes, angled 45 degrees to the main reactor body, to improve mixing. The illuminated volume is 188.5 mL. The system operates in a closed recirculating circuit with a well-stirred reservoir tank (1 L total working volume) driven by a centrifugal pump with a flow rate of 2.5 $L \cdot min^{-1}$. The UV illumination is provided by a tubular fluorescent Philips TL black light lamp, 16 mm diameter, 210 mm length, with a maximum emission at 365-370 nm. The lamp is placed in the axis of the annulus.

- **Tubular photocatalytic reactor (T-PR)**

The tubular photoreactor (T-PR) has a diameter of 50 mm and a length of 220 mm, with an illuminated volume of 430 mL. The reactor operates in recirculation mode connected to a stirred tank, with a working volume of 1L. The flow rate used is 2.5 $L \cdot min^{-1}$ (centrifugal pump, RS Magnetic Coupling). The lighting is supplied by 36 LEDs (LED Engin LZ1-00U600, maximum emission at 365 nm, minimum radiant flow 410mW at 700mA), located in a reflective aluminium tube distributed in 4 columns and 9 rows. The metallic tube has a diameter of 80 mm, leaving a space of air between the LEDs and the reactor that allows the dissipation of part of the produced heat. The design allows connecting all the LEDs in the upper half of the reactor, decreasing the illuminated volume but increasing the light intensity. The irradiance can be independently controlled for each group of 3 LEDs using the electronic equipment developed by Dr. Clarke's group at the University of Bath within the PCATDES project. It is important to note that this first prototype did not include a cooling system for LEDs, which has limited its use to values below 20% of its maximum emission in order to avoid damage.

- **Photocatalytic reactor coupled with a cylindrical compound parabolic collector (CPC-PR)**

The CPC-PR is a tubular reactor coupled with a CPC reflector that can be used either with simulated solar radiation sources (xenon lamp, XBO 5000W / H XL OFR, 6000 K) or under natural sunlight. The lamp used in the solar simulator is placed inside a parabolic reflector specifically designed to provide a homogenous irradiation on the collecting surface of the CPC. The reactor is formed by a borosilicate glass 3.3 Duran tube with an inner diameter of 26 mm and a length of 380 mm, located on the focal axis of the CPC. The surface of the collector is made of anodised aluminium and due to its double parabolic geometry guarantees an 85% direct light reflection towards the central pipe. The fluid is recirculated from a tank to the tubes by a centrifugal pump model NX-50PX-X, Pan World Co., Ltd. The irradiated volume is 0.2 L, while the total working volume is 1

L. The design of this reactor was carried out within the framework of a collaboration between the URJC and the Plataforma Solar de Almería (PSA-CIEMAT) within the EMBIOPHOTO[12] project.

II.2 CFD model

II.2.1. Model Equations

Hydrodynamics and mass transfer

The flow field characterization is a very important step to calculate the catalyst distribution in the slurry reactor where non-uniform zones can be present. The simulation of the fluid was performed considering a three dimensional, steady state, and pseudo-homogeneous behaviour by means of the resolution of the continuity equation (Eq. 1) and the classical Navier-Stokes equation (Eq. 2):

$$\nabla(\rho\overline{v})=0 \qquad \text{[Eq. 1]}$$

$$\nabla\cdot(\rho\overline{v}\overline{v})= -\nabla P+\nabla\cdot\overline{\overline{\tau}}+\rho\vec{g} \qquad \text{[Eq. 2]}$$

where ρ, $\overline{v}$, P, $\overline{\overline{\tau}}$ and $\vec{g}$ are fluid density, velocity vector, pressure, viscous stress tensor and gravitational acceleration, respectively. These equations, together with the Newton's law of viscosity as a constitutive equation to relate the stress tensor to the motion of the continuous fluid, allow computing the velocity field within the reactor. An analytical solution of the system of partial nonlinear differential equations is not available for complex geometries, being solved numerically using a finite volume method based on the discretization scheme above described.

The A-PR and the T-PR reactors have an averaged Reynolds value in the reactor of 665 and 704 respectively, resulting in a mainly laminar flow (as will be seen, the geometry of the annular reactor causes regions of important mixing). In contrast, the CPC-PR has an average Reynolds number of 10140, so it was simulated using a turbulent model.

Turbulence Modelling

The modelling of turbulent regimes is a complex issue due to the many length scales presented by turbulent movements, and requires the resolution of additional equations to those of the laminar regime (Navier-Stokes). Solving all turbulent length scales would require very high computational times and for most engineering applications it is unnecessary to solve the details of turbulent fluctuations. The model used in this PhD Thesis reduces the amount of resolution details, solving Navier-Stokes with Reynolds averaged (RANS models). A specific turbulence model is used which allows the calculation of the average flow without first calculating the complete temporal

[12] *Elimination of emerging chemical and biological contaminants through integrated processes of advanced bio-oxidation and photocatalysis for the regeneration of water* (EMBIOPHOTO).CTM2011-29143-C03-00.

dependence of the velocity field. The calculation of how the turbulence affects the flow is performed through the Reynolds stress, a component of the tensor obtained from the resolution of the Navier-Stokes equations using the averaged Reynolds value.

Within the available RANS models, the standard *k-ε* turbulence model has been used. The *k-ε* models are turbulence models of two equations that allow the determination of the turbulent length and time scale by solving two separate transport equations for the turbulent kinetic energy (k) and its dissipation rate (ε). The standard *k-ε* model is the most adopted turbulence model for photocatalytic reactors[13]. However, the model is only valid for completely turbulent flows. The equations of the model can be founded elsewhere[14].

Radiation model

The modelling of photocatalytic reactors requires the resolution of the radiative transfer equation (RTE). This integro-differential equation describes the traveling of photonic rays with their corresponding energy loss due to absorption and out-scattering and energy gain due to in-scattering from other directions. Considering the catalyst suspension of a photocatalytic slurry reactor as a pseudo-homogeneous medium, and assuming that the emission of radiation can be neglected at the low operation temperatures of photocatalytic processes, the RTE takes the following form[15]:

$$\frac{dI_{\lambda,\underline{\Omega}}}{ds} = \underbrace{-\kappa_\lambda I_{\lambda,\underline{\Omega}}}_{\text{Absorption}} \underbrace{- \sigma_\lambda I_{\lambda,\underline{\Omega}}}_{\text{Out Scattering}} \underbrace{+ \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p\left(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}\right) I_{\lambda,\underline{\Omega}'} d\Omega'}_{\text{In-Scattering}} \qquad \text{[Eq. 3]}$$

where $I_{\lambda,\underline{\Omega}}$ is the intensity of photons with wavelength λ propagated along direction $\underline{\Omega}$, κ_λ is the volumetric absorption coefficient, σ_λ is the volumetric scattering coefficient and $p\left(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}\right)$ is the phase function that describes the directional distribution of scattered radiation. The solution of this equation allows the evaluation of the radiation field at any point inside the reactor space. Once the intensities are known, the incident radiation can be readily obtained and the local VREA can be calculated multiplying this value by the absorption coefficient.

Discrete Ordinate Method

The numerical resolution of the RTE was carried out using the *Discrete Ordinate Method* (DOM). *Ansys Fluent* has different models for radiation calculation, more simplified, but only this model allows to define the optical processes considering different wavelengths, as well as to include the effect of dispersion, absorption and the emission of radiation by

[13] Y. Boyjoo, M. Ang, V. Pareek, *Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics*, Chem. Eng. Sci. 101 (2013) 764–784.
[14] ANSYS FLUENT Theory Guide, V. 14.5. ANSYS Inc (2012).
[15] A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors*, Catal. Today. 58 (2000) 167–197.

volumes and surfaces. It is the most rigorous method, valid for the whole range of optical thicknesses, and allows the solution of radiation transport through semitransparent walls.

This method solves the RTE for a finite number of discrete solid angles, each one associated with a vector direction. When using the DOM, the spatial discretization of the computational region is taken directly from the mesh grid topology. However, the directional discretization for the RTE was explicitly specified using an angular discretization of the sphere octant in $N_\theta x N_\phi$ solid angles, also called control angles, conforming the directions in which the RTE is solved. The selection of the angular discretization must be carefully studied for each modelled emission source, since, together with an adequate mesh density, must be enough to correctly capture the shape of the emission. **Figure II.2** shows an example of different discretization. In most of the simulations presented in this PhD Thesis, discretisation above 10x10 was used. However, when the number of cells is also high, the computational time may become excessive, and a balance must be found between the number of cells and the angular discretization.

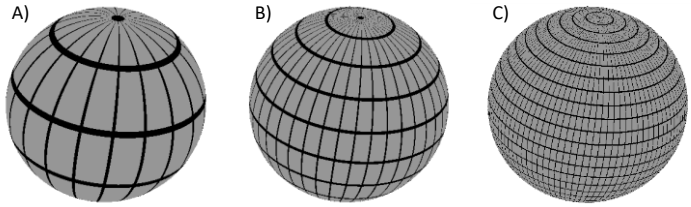


Figure II.2. Established directions in the sphere for different angular discretizations: A) 5 x 5, B) 10 x 10, C) 25 x 25.

TiO_2 optical properties

The scattering and absorption coefficients together with the scattering phase function are optical properties of the suspension that play an important role in the overall design of a photoreactor. Solving the RTE for each individual wavelength can be computationally very expensive. However, considering that the employed emission sources are essentially monochromatic with a narrow emission peak centred at 365 nm, only the UV-A spectral band between 340 – 400 nm was considered, where the emission spectrum of the lamp overlaps with the absorption spectrum of the TiO_2 catalyst suspension. Simulations were done assuming wavelength averaged values of the optical properties of P25 TiO_2 aqueous suspensions taken from the literature[16].

The volumetric absorption and scattering coefficients (in m^{-1}) where calculated by multiplying the corresponding specific values by the mass loading of catalyst (C_{cat}, in $g \cdot m^{-3}$) as follows:

$$\kappa_{365} = 0.867 \times C_{cat} \qquad \text{[Eq. 4]}$$

[16] A. Manassero, M.L. Satuf, O.M. Alfano, *Evaluation of UV and visible light activity of TiO2 catalysts for water remediation*, Chem. Eng. J. 225 (2013) 378–386.

$$\sigma_{365} = 4.655 \times C_{cat} \quad \text{[Eq. 5]}$$

For the calculation of radiation scattering, the Henyey and Greenstein phase function (Eq. 6) was included in the model as a subprogram (User Defined Function, UDF), using an averaged value of $g_\lambda = 0.528$ also obtained for the literature[16].

$$p_\lambda(\theta) = \frac{1}{4\pi} \frac{(1-g_\lambda^2)}{(1+g_\lambda^2-2g_\lambda \cos\theta)^{\frac{3}{2}}} \quad \text{[Eq. 6]}$$

Photochemical reaction and species mass transport modelling

Finally, the CDF simulation requires the resolution of the mass balances of each species in a non-stationary state including not only mass transfer by diffusion and convection mechanisms but also the chemical reaction term. For each individual chemical compound *i* in the computational domain, the mass conservation equation can be expressed as:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla(\rho \overline{v} Y_i) = \nabla J_i + R_i \quad \text{[Eq. 7]}$$

where Y_i is the fraction of *i* in the mixture, J_i is its diffusive flux and R_i its rate of production. The velocity vector, $\overline{v}$, couples the mass balances to the hydrodynamics calculations. The diffusive flux can be estimated using Fick's first law of diffusion (Eq. 8):

$$J_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i \quad \text{[Eq. 8]}$$

The dilution and mixing that takes place in the recirculation reservoir tank was also introduced in the model by a subprogram code (UDF) according to Eq. 9:

$$Y_i = \frac{Y_{i_out} \cdot \Delta t + \tau \cdot Y_{i_in}}{\Delta t + ST} \quad \text{[Eq. 9]}$$

where Y_i is the inlet fraction of species every time step, ST is the space time in the reservoir tank and Δt is the time step (1 s).

II.2.2. Model Specifications

Modelling of the emission sources

Three different light emission sources have been used in the simulated reactors. The A-PR is illuminated by a fluorescent tubular UV lamp. The T-PR, uses 36 LEDs distributed on an external reflector jacket, and the CPC-PR is illuminated by a solar simulator based on a xenon lamp or with natural sunlight, corresponding in both cases to a spectral emission throughout the UV-A/Vis range. The characteristics of emission sources and the conditions established to simulate their emission are explained below.

- **A-PR: Fluorescent Black light Philips lamp**

A traditional tubular fluorescent UV lamp is used in the A-PR, whose dimensions are 16 mm diameter, 210 mm length, with a maximum emission at 365-370 nm. The lamp emission simulation can be carried out in three ways: diffuse emission by a line, a surface or a volume. Fluorescent lamps are modified mercury arc lamps, consisting of a phosphorous-coated glass tube, which absorbs radiation at 254 nm and re-emits energy at longer wavelengths. The emission is produced at the lamp wall, therefore, the surface emission model can be used[17].

The lamp has been modelled as a diffuse emitting surface (isotropic), with a discretization of 15 x 15 divisions, defining only the outer wall of the lamp. The simulations were performed with the value obtained by dividing the emission value specified by the manufacturer[18], by the wall surface, corresponding to a total emission power of 0.71 W of UV-A, and an radiant flux value of 93.1 $W \cdot m^{-2}$. The lamp emission value was verified experimentally taking measures along its surface. Anyway, as the emission of this type of lamps decreases with lifetime, the confirmation of the theoretical flow in emission sources is always recommended.

- **T-PR: Light emitting diodes**

The technology of *light emitting diodes* (LEDs) has experienced impressive growth in recent years. They have several advantages over the traditional mercury lamps that attracted the interest of researchers: mercury-free technology, greater energy efficiency, robustness and longer life time.

The LEDs used in the T-PR (LED Engin, LZ1-00U600, *bin* code H), have a minimum radiant power of 585 mW at 1000 mA. They have been simulated as circular surfaces having the same diameter as the spherical lens of the LEDs[19]. Using this surface, the theoretical emission flux has been calculated, being the value of 114535 $W \cdot m^{-2}$ when the maximum current (1000 mA) is supplied. The manufacturer guarantees that the supplied LEDs emit at least this value, but specify that its emission could correspond to devices manufactured with higher *bin* codes. Like the fluorescent lamp used, LEDs have a maximum emission centred at 365 nm. **Figure II.3** shows the emission spectrum offered by the LED devices compared to the fluorescent lamp spectrum, both measured experimentally. The emission spectrum is very similar for both lamp sources and very

[17] O. M. Alfano, A. E. Cassano, J. Marugán, R. van Grieken, *Fundamentals of Radiation Transport in Absorbing Scattering Media*, in book *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*, Eds. J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G. Li Puma, D. D. Dionysiou, ISBN: 978-1-78262-041-9, Págs 349–366, 2016.

[18] Philips tubular fluorescent lamp datasheet. http://www.lighting.philips.es/prof/lamparas-profesionales/fluorescent-lamps-and-starters/tl-miniatura/luz-negra-tl%20mini/928000510803_EU/product.

[19] LEDs datasheet. http://www.ledengin.com/files/products/LZ1/LZ1-00U600.pdf

similar to those offered by manufacturers for both devices[20], although the LEDs spectrum shows a narrower emission peak than the fluorescent lamp. The power emitted by these devices can be regulated through the control of the current fed to each LED. The RF-T control system allows the control of the power emitted by each group of 3 LEDs, enabling to study the influence of intensity and distribution of radiation. Since the emission of this type of sources is sensitive to the temperature, measurements were made on the LEDs metallic support and on the metallic basement in which LEDs are fixed, when the 36 LEDs are fed between a 5 and a 20% of the maximum current **(Figure II.3b)**.

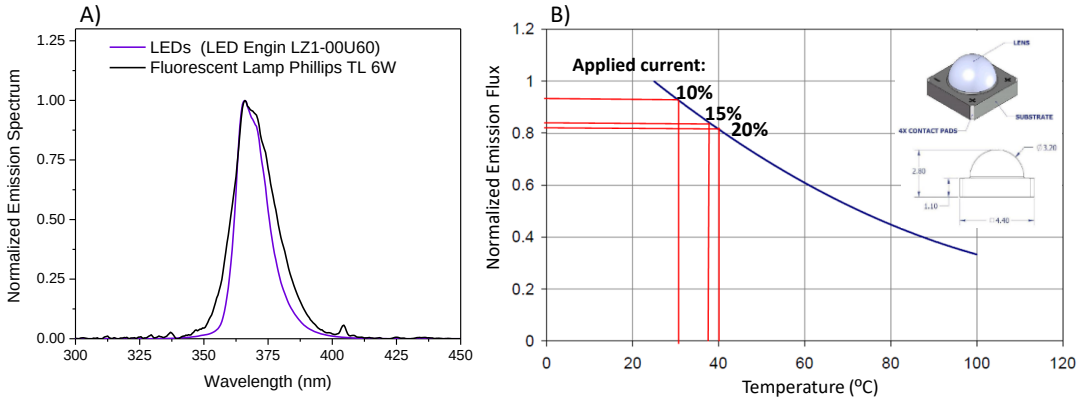


Figure II.3 A).Experimental emission spectrum of the tubular fluorescent lamp and the LEDs devices. B) LEDs heating with emission and emission correction due to temperature[17].

The results show that the heating is significant and the effect of the temperature on the emitted power has to be consider. As can be seen, with the 20% of intensity, the theoretical value for the emitted radiant flux is close to an 80% of its value at 20° C. For this reason, simulations and experiments were done only for low intensity values, for a 5 % of intensity, with an emission value of the 36 LEDs of 1.03 W, 10% intensity, with 1.96 W, 15% intensity, 2.69 W and a 20% intensity, emitting 3.46 W. In the CFD simulations, the corresponding percentage of emission reduction due to temperature was applied, when needed, based in the experimental temperature measurement.

LEDs were simulated using an angular discretization of 25x25 solid angles. A higher discretization value was used in this reactor than in the others, to ensure that the viewing angle of each LED is correctly reproduced as LEDs do not emit uniformly in all directions, the light intensity decreases from the emission axis. The emission distribution is defined by the viewing angle, angle from the central axis of the emitter in which the radiometric power is half of the peak value. The LEDs have an emission angle of 100º according to the manufacturer's specifications[19]. This angle of view has been included in the model, as *Ansys Fluent* allows the definition of surfaces that emit direct or parallel radiation, and with a certain angle of emission.

[20] Philips Tubular fluorescent lamp datasheet. http://www.lighting.philips.es/prof/lamparas-profesionales/fluorescent-lamps-and-starters/tl-miniatura/luz-negra-tl%20mini/928000510803_EU/product.

- **CPC-PR: Xenon lamp (solar simulator)**

The CPC-PR has been used both illuminated by a solar simulator, and with natural sunlight. For the simulation of solar radiation, a XBO 5000W/H XL OFR xenon lamp has been used. Unlike emission sources previously studied, in which the emitted light is monochromatic, with a maximum emission defined at 365 nm, the broader emission of the xenon lamp must be simulated by establishing different emission/absorption bands. **Figure II.4** represents the value of the specific absorption coefficient[21] in the UV-A radiation range of TiO_2 P25, averaged each 10 nm. In the same graph are also shown the spectral distribution of the incident radiation using both the xenon lamp and the experimental values determined in one of the test realized using natural sunlight.

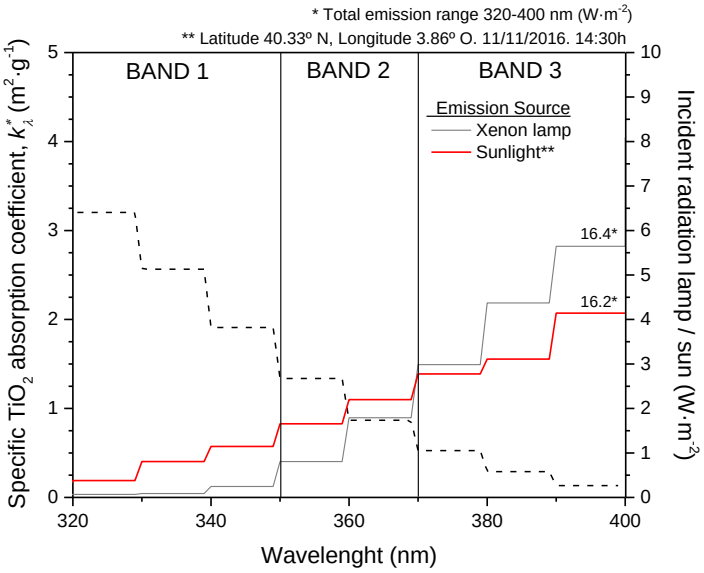


Figure II.4. Specific absorption coefficient of TiO_2 P25 for different wavelengths, and spectral distribution of the xenon lamp emission and the sunlight experimentally determined a random day in the location of the Waste Water Treatment Plant installation at Rey Juan Carlos University, in Mostoles (Madrid).

This figure highlight the need to simulate the CPC-PR taking into account more than one emission and absorption ranges. To simplify the computational model, since increasing the number of bands considerably increases the calculation time, 3 emission/absorption bands were used. In the *band 1*, which includes the wavelength range of 320-350 nm, the absorption of TiO_2 is high while the available radiation is low. In *band 2*, 350-370 nm, both the absorption and the available radiation are intermediate. Finally, in *band 3*, between 370-400 nm, the available radiation is higher, but it is the region of the spectrum where the absorption of TiO_2 is lower. The band model available in *Ansys Fluent* does not

[21] A. Manassero, M.L. Satuf, O.M. Alfano, *Evaluation of UV and visible light activity of TiO2 catalysts for water remediation*, Chem. Eng. J. 225 (2013) 378–386.

allow considering different scattering coefficients for each band, so the UV averaged value was used. Absorption averaged values were included for each band.

On the other hand, the UDF developed for the calculation of the Henyey and Greenstein phase function does not work properly with the band model, so it was necessary to use the Delta-Eddington approximation with the forward scattering fraction coefficient and the asymmetry factor of the truncated function (g ') defined by Joseph and Wiscombe[22]. Both functions were compared in a simulation of radiation transport with absorption and dispersion, using a single band model. Results were very similar, with differences smaller than a 1 %, confirming the validity of this approach.

Collection area

The xenon lamp used in the CPC-PR is placed 2 meters away from the collector. To reduce the calculation time, the computational model does not consider the emission from the lamp, but uses as a boundary condition the incident radiation in the experimentally determined collection area. The xenon lamp used as a source of illumination of the CPC-PR allows the regulation of its emission intensity, and therefore the study of different intensities of UV radiations. The CPC-PR is not centred with the emission cone of the xenon lamp, but shifted towards the bottom, reason why the incident radiation is not homogeneous. Therefore, the collection area has been divided into 27 different zones (3 rows x 9 columns) of $1.323 \cdot 10^{-3}$ m^2 of surface, and the incident radiation in each of them was experimentally determined. The individual values of the 27 regions are included in the computational model.

The averaged values of incident radiation in the collecting area used in this reactor are 16.4 $W \cdot m^{-2}$, 23.1 $W \cdot m^{-2}$ and 32.4 $W \cdot m^{-2}$. These values correspond to radiant power values of 0.58 W, 0.75 W and 1.26 W respectively, being lower than those of the T-PR reactor illuminated with LED technology, but similar to the fluorescent tube lamp used in the reactor A-PR (in fact this reactor was designed to work with UV-A radiation values comparable with those available in the natural sunlight).

- **CPC-PR: Solar Radiation**

The Sun is an inexhaustible energy resource freely available on the Earth surface. Therefore, the use of sunlight to activate photocatalytic processes has enormous potential both from the environmental and economic point of view. However, due the high variability of irradiation power and solar spectrum, for the simulation of reactors operating with natural solar radiation, it is essential to be able to determine the theoretical values of the irradiance received on the surface of the Earth as a function of latitude, longitude, time zone, date and weather. *Ansys Fluent* program has a tool called *Solar*

[22] J.H. Joseph, W.J. Wiscombe, J.A. Weinman, *The Delta-Eddington Approximation for Radiative Flux Transfer*, J. Atmos. Sci. 33 (1976) 2452–2459.

Calculator, whose operation has been studied with the objective of evaluating its usefulness in the modelling of reactors illuminated with sunlight.

One of the results provided by this tool is the solar vector, using the orientation of the vectors North and East within the model mesh. The solar vector describes the position of the sun from the perspective of an observer on the surface of the earth. It is defined in spherical coordinates using two different determined angles on the celestial hemisphere: the zenith and azimuthal angles. The solar vector can be accurately described using astronomical calculations. *Ansys Fluent* uses the calculations provided by the *National Renewable Energy Laboratory* (NREL, USA), with precision enough for photocatalytic applications[23].

The program also provides the direct and diffuse solar irradiation, normal to the earth surface, calculated on a vertical and horizontal surface. For the calculation of the solar load, it is possible to choose between the *Fair Weather Conditions* method or the *Theoretical Maximum*. The *Fair Weather Conditions* method was used as it applies a large attenuation of the solar load, representative of atmospheric conditions. Additionally, the tool includes a cloudiness factor, consisting of a linear function that reduces the radiation load with value between 0 and 1.

Anyway, due to the impossibility of an exact prediction of the specific meteorological conditions, and to the fact that the calculator provides the total irradiance in the whole spectrum, and not only the UV fraction, it is also possible to manually specify the global values of UV radiation measured experimentally. These values can be distributed in their direct and diffuse component using, for example, the 4.1% fraction established in ASTM G-173 AM1.5. Although the diffuse fraction strictly varies significantly with the cloudiness factor, in practice the simulations carried out indicated that the CPC efficiency is hardly affected by the diffuse fraction, as expected due to the considerations for the collector design.

The advantage of using the *Solar Calculator* is that it allows the direct coupling of the calculated solar vector with the DOM method used to solve the radiation transport. Thus, for the validation of the experimental reaction results within the CPC-PR, the boundary condition for the transport of radiation is established considering that each element of the *collection area* has an emission corresponding to the incident radiation measured experimentally, similar to the case of the solar simulator. However, in this case the direction of direct radiation input will come directly from the calculated solar vector. Moreover, the *Fair Weather Conditions* prediction for incident radiation was also analyzed.

[23] J. Marugán, M.J López-Muñoza, P. Fernández-Ibáñez y Sixto Malato, *Solar Photocatalysis: Fundamentals, Reactors and Applications* en. *libro Photocatalysis: Applications.* Editores: D.D. Dionysiou, G. Li Puma, J. Ye, J. Schneider, D. Bahnemann, Págs 92–129. ISBN: 978-1-78262-041-9, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Reino Unido, 2016.

Physical properties and boundary conditions

- **Fluid dynamics**

For the fluid dynamics calculations, the physical properties of water have been used, and the fluid has been established as Newtonian, incompressible, and isothermal with constant physical properties. The flow rates of the three reactors used were measured experimentally, calculating the velocity corresponding to the reactor inlet surface used in the computational model. In the outlet boundary, the atmospheric pressure value has been set. The walls have been set as static, without roughness. For the simulations under turbulent regime, the standard wall function was used, based on the logarithmic proposal of Launder and Spalding[24], commonly used in engineering.

- **Radiative transport**

As explained above, due to the low operating temperatures, in the case of photocatalytic reactors the term of radiation emission can be neglected from the RTE. For this purpose, in order to simplify the computational model avoiding the coupling of the radiation balance with the overall energy balance of the system, the simulations were done establishing a value of 1 K in all regions and walls of the model.

Regarding the optical properties of fluids, air and pure water are considered as non-participating media (absorption and dispersion coefficients equal to zero), while the absorption and dispersion coefficients of the catalyst suspensions are calculated in terms of the TiO_2 concentration by the equations [4] and [5].

The optical properties of the non-emitting surfaces, external walls or interior surfaces of the model, in the A-PR are established as transparent walls, specified in *Ansys Fluent* as *semi-transparent* wall with the absorption and emission values set to zero.

The T-PR is illuminated with LEDs located in an aluminium reflector tube. The aluminium surface has been considered to have a reflectance of 85% in the UV-A wavelength range[25], most of which is specular reflection with a small diffuse fraction of 10%. The rest of the walls, except the emitting surfaces representative of the LEDs, have been considered transparent to the radiation.

The CPC-PR also has an aluminium reflecting surface that has been established with a reflectance of the 85%, in this case 100% specular. The rest of the walls, except the *collection area*, have been considered transparent.

[24] B.E. Launder, D.B. Spalding, *The numerical computation of turbulent flows*, Comput. Methods Appl. Mech. Eng. 3 (1974) 269–289.

[25] M.A. Blesa, C. Navntoft y L. Dawidowski, M*odelado de la radiación solar UV para aplicaciones en tratamiento de aguas*, en libro *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.* 2ª edición Editores B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, ISBN 84-7834-489. Págs 99–118. Editorial CIEMAT, Madrid. (2004)

- **Species mass transport and chemical reaction**

The simulations of the photocatalytic reaction in the different reactors studied have been carried out in a non-stationary state. The time step was established at 1 s, low enough to discretize the temporal variation of the process, since the experimental tests have a duration of 60 minutes. The initial mass fractions of methanol and oxygen used were $3.2 \cdot 10^{-3}$ g/g and $9.1 \cdot 10^{-6}$ g/g respectively, corresponding to 0.1 M CH_3OH and to the concentration of maximum solubility of air in water at 25 ° C. The diffusion coefficients used for the mixture were estimated using the database of the commercial *Aspen Plus* software, being $D_{(HCOH,\ m)} = 1.78 \cdot 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$, $D_{(O2,\ m)} = 2.088 \cdot 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$, $D_{(CH2OH,\ m)} = 1.62 \cdot 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$ y $D_{(H2O,\ m)} = 1.78 \cdot 10^{-8}\ m^2 \cdot s^{-1}$.

The A-PR fluid dynamics is the most complex of the systems studied, for that reason, the residence time distribution (RTD) has been calculated by simulating the transport of a tracer, in order to obtain a validation by comparison with the experimental RTD, using as a tracer a 0.5 mM solution of methylene blue. The value of the diffusion coefficient used was $D_{(MB,\ m)} = 6 \cdot 10^{-10}\ m^2 \cdot s^{-1}$.[26] This simulation was performed on the laminar velocity field, in a transient state, for 50 s with a time step of 0.1 s.

Once the boundary conditions necessary for reactor simulation are described, the next step in modelling is to establish the appropriate criteria to ensure the reliability of the numerical solution.

II.2.3 Convergence criteria and solution strategy

The segregated steady-state solver was used to solve the governing equations. Second order upwind discretization scheme was employed, for pressure the standard method was selected. The SIMPLE algorithm was chosen for the pressure–velocity coupling. Convergence of the numerical solution was ensured by monitoring the scaled residuals to a criterion of at least 10^{-6} for the continuity, momentum variables and incident radiation, and 10^{-4} for the concentrations. Additionally, the variables of interest have been monitored at different surfaces of the computational domain as indicator of convergence (at least 50 iterations without changes).

II.3. Reaction procedure

Optically differential photoreactor

Calculation of the intrinsic kinetic parameters in the OD-PR was carried out using catalyst concentrations low enough to meet the criterion for optically differential operation reported by Motegh et al[27]. Incident light flux and catalyst loading were varied to get

[26] N. Miložič, M. Lubej, U. Novak, P. Žnidaršič-Plazl, I. Plazl, Evaluation of Diffusion Coefficient Determination using a Microfluidic Device, Chem. Biochem. Eng. Q. 28 (2014) 215–223.
[27] M. Motegh, J. Cen, P.W. Appel, J.R. van Ommen, M.T. Kreutzer, *Photocatalytic-reactor efficiencies and simplified expressions to assess their relevance in kinetic experiments*, Chem. Eng. J. 207–208 (2012) 607–615.

experimental data in a wide range of VREA values (0 – 120 $W \cdot m^{-3}$). UV radiation absorption was measured for each reaction as the difference between the radiant flux transmitted through the cell with the titanium dioxide suspension and that corresponding to pure water, ensuring in all cases that the difference was less than 5% of the latter. This value divided by the optical path (1 cm) provides the estimated average VREA of each reaction under the assumption of negligible back-scattering.

Preliminary experiments with TiO_2 suspensions loaded into the system with the UV source emission and recirculation pump turned on showed that 30 - 60 min were required to achieve stabilization of radiation transmission through the cell. This time is necessary to avoid the effect of TiO_2 particles aggregation on the optical properties and ensure a constant VREA during the irradiation time used in the reaction. Agglomeration of the particles has a large impact on the absorption, especially for the very low catalyst concentrations employed in the OD-PR, as the extinction coefficient (β) scales with the inverse of particle size[28].

Consequently, reacting suspensions 100 mM in methanol were recirculated in the dark for 60 min before the irradiation starts. Radiation was continuously monitored during the reaction to ensure constant irradiation conditions. All reactions lasted 1 h, with samples taken every 15 min guaranteeing that the total volume extracted from the system does not exceed 10% of the total volume. Aeration and stirring are provided in both reservoirs tanks to ensure good mixing and a constant concentration of dissolved oxygen above 90% of the saturation limit at room temperature. Samples were withdrawn from the reservoir tanks and filtered with 0.22 nm nylon syringe filters to remove TiO_2.

The progress of the reaction was quantified following the formation of formaldehyde, quantitative oxidation product when methanol is in excess[29]. For analysing the formaldehyde concentration, the Hantzsh synthesis[30] reaction is used, in which formaldehyde is transformed to 1,4-dihydro-3,5 lutidine diacetyl (DDL), yellowish, which can be monitored by UV/vis. For the OD-PR samples, 0.3 mL of buffer solution (0.18 M ammonium phosphate buffer, adjusted to pH 6 with ammonia), 0.3 mL of the sample and 30 μL of acetylacetone are mixed in a test tube. After stirring, the tube is kept in darkness for one hour at ambient temperature before determining the absorbance at 412 nm using a UV/vis spectrophotometer (Biochrom Libra S22).

Evonik P25 TiO_2 was used as photocatalytic material in all the experiments. This material has been widely used in the literature as reference photocatalyst and its optical properties

[28] A. Manassero, M.L. Satuf, O.M. Alfano, *Evaluation of UV and visible light activity of TiO2 catalysts for water remediation*, Chem. Eng. J. 225 (2013) 378–386.
[29] L. Sun, J.R. Bolton, *Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO_2 Suspensions*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 4127–4134.
[30] J.M. Erikson, H.G. Biggs, *1,4-dihydro-3,5-diacetyl lutidine. A basis for triglyceride determination in biological samples*, J. Chem. Educ. 50 (1973) 631

are well known[31]. Methanol (Sigma-Aldrich, LC-MS) at an initial concentration of 100 mM was used as model solution in all photocatalytic tests. All solutions were done in Milli-Q® water (18.2 MΩ·cm).

Other photoreactors

Photocatalytic experiments in A-PR, T-PR and CPC-PR were carried out following a similar procedure. The reactive suspension was charged into the feed tank and pumped through the illuminated reactor for 1 h, taking samples every 15 min to ensure that the total volume extracted from the system does not exceed 10% of the total volume. In all tank reservoirs used, aeration and stirring was provided to ensure good mixing and a constant concentration of dissolved oxygen above 90% of the saturation limit at room temperature. Analysis of the samples was also carried out after filtration with 0.22 nm nylon syringe filters to remove the TiO_2. Higher volumes were used for the formaldehyde analysis for these reactors: 1.5 mL of phosphate buffer, 1.5 mL of sample, 30 μl of acetylacetone. The concentration of formaldehyde produced is calculated with a calibration curve calculated with the same reactant volumes.

III. RESULTS AND DISCUSSION

III.1. Optically Differential Photoreactor

The first part of this research is the proposal of an intrinsic kinetic model with explicit absorption effect for the photocatalytic oxidation of methanol, test compound used in this PhD Thesis, and the experimental determination of the kinetic parameters in a reactor operating under optically differential conditions. In this reactor it can be assumed that the average absorbed energy in the reactor is independent of the position, and hence the photocatalytic reaction rate. This fact will allow the use of the kinetic parameters obtained in the complete modelling of reactors of different geometry, fluid dynamics and optical conditions, in order to improve the scaling processes of photocatalytic reactors, one of the main development bottlenecks of this technology.

Kinetic model for the methanol photooxidation to formaldehyde

The use of methanol in excess leads to a low conversion below 5%, and therefore initial reaction conditions can be assumed for the kinetic analysis. Moreover, under conditions of excess of methanol and presence of oxygen, formaldehyde oxidation to formic acid

[31] A. Manassero, M.L. Satuf, O.M. Alfano, *Evaluation of UV and visible light activity of TiO2 catalysts for water remediation*, Chem. Eng. J. 225 (2013) 378–386.

and eventually CO_2 can be neglected[32], allowing the assumption that of quantitative formation of formaldehyde according to the following global stoichiometry:

$$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$$

The proposed kinetic model for the photocatalytic oxidation of CH_3OH, explicitly including the radiation absorption step, charge transfer and radical propagation, is based on the accepted reaction scheme summarized in **Table 1.**

Table 1. Proposed reaction scheme of the photocatalytic oxidation of methanol based on hydroxyl radical generation

STEP	REACTION	RATE
Activation[33,34]	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 + e^- + h^+$	r_g
Recombination[33,34]	$e^- + h^+ \rightarrow heat$	$k_2[e^-][h^+]$
Electron trapping[33,34]	$e^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^-$	$k_3[e^-][O_2]$
Hole trapping[33,34]	$h^+ + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+$	$k_4[h^+][H_2O]$
Radicals propagation[35,36]	$\bullet OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + \bullet CH_2OH$	$k_5[\bullet OH][CH_3OH]$
[35,36]	$\bullet CH_2OH + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2^{\bullet}$	$k_6[\bullet CH_2OH][O_2]$
[37]	$\bullet OH + HCHO \rightarrow \bullet OCH + H_2O$	$k_7[\bullet OH][HCHO]$
[37]	$\bullet OH + \bullet OCH \rightarrow HCOOH \rightarrow ... \rightarrow CO_2 + H_2O$	$k_8[\bullet OH][\bullet OCH]$

Assuming the micro stationary-state kinetic approximation for unstable species (electrons, holes and radicals), the reaction rate of formaldehyde formation can be expressed as follow:

$$r_{HCHO} = \alpha_1 \frac{[CH_3OH]}{[CH_3OH] + \alpha_3[HCHO]}\left(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 e^a}\right) \qquad \text{[Eq.10]}$$

[32] L. Sun, J.R. Bolton, *Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO_2 suspensions*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 4127–4134.

[33] J. Marugán, R. van Grieken, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO_2 and silica-supported TiO_2 suspensions*, Appl. Catal. B Environ. 85 (2008) 48–60.

[34] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study*, Appl. Catal. B Environ. 82 (2008) 37–49.

[35] L. Sun, J.R. Bolton, *Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO_2 Suspensions*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 4127–4134

[36] C. Wang, J. Rabani, D.W. Bahnemann, J.K. Dohrmann, *Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO_2 photocatalysts*, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 148 (2002) 169–176

[37] Y. Jian-jun, L. Dongxu, L, L. Qinglin, Z. Zhi-Jun, W. Han-Qing, *Mechnism of photocatalytic oxidation of formaldehyde.*, Acta Phys-Claim Sin. 17(3) (2001) 278–281.

Where $\alpha_1 = \frac{k_3 k_4 [H_2O][O_2]}{2k_2}$, $\alpha_2 = \frac{4\, k_2 \overline{\Phi}}{k_3 k_4 [H_2O][O_2]}$ y $\alpha_3 = \frac{2k_7}{k_5}$.

Limiting cases

When methanol is in a large excess, $\alpha_3[HCHO] << [CH_3OH]$, Eq. 10 will take the form:

$$r_{HCHO} = \alpha_1 \left(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 e^a} \right) \qquad \text{[Eq.11]}$$

Moreover, for low irradiation conditions, $\alpha_2 e^a << 1$, and taken the first term of the square root Taylor expansion, Eq. 11 will take the form:

$$r_{HCHO} = \alpha e^a \qquad \text{[Eq.12]}$$

where the formaldehyde production rate (r_{HCHO}, kmol·m^{-3}·s^{-1}) can be reasonably described as proportional to the VREA (e^a, W·m^{-3}). The kinetic parameters of the process, for the Eq.11 and the Eq.12, were determined experimentally under controlled conditions in the OD-PR.

Determination of the intrinsic kinetic parameters for methanol photooxidation

The value of the intrinsic kinetic constant required for the simulations was estimated from the experimental data obtained in the OD-PR. The value of the average VREA in the reactor volume was experimentally measured for each reaction. The experimental reaction rate was obtained by adjusting the reactions to a straight line. The formaldehyde concentration within 60 minutes of reaction was measured from the tank. Assuming that: i) the system is perfectly mixed (ii) there are no mass transport limitations; iii) the conversion per pass in the reactor is differential; and iv) there are no parallel dark reactions, the mass balance of formaldehyde in the reservoir tank of the OD-PR (where samples are taken) can be expressed as:

$$\left. \frac{d[HCHO]}{dt} \right|_{Tank} = \frac{V_R}{V_T} \left\langle r_{HCHO} \right\rangle_{V_R} \qquad \text{[Eq. 13]}$$

where the volume-averaged reaction rate can be computed from the volume-averaged term of radiation absorption of the intrinsic kinetic model:

Therefore, using the volume ratio of illuminated reactor to total volume (3.2 mL / 15 mL), the experimental reaction rate of formaldehyde production in the reactor can be calculated. The values are represented in **Figure III.1** versus the average VREA in the reactor volume measured by radiometry in each reaction. All reactions have been carried out under the lowest possible absorption conditions, in the range of e^a between 0 - 140 W·m^{-3}.

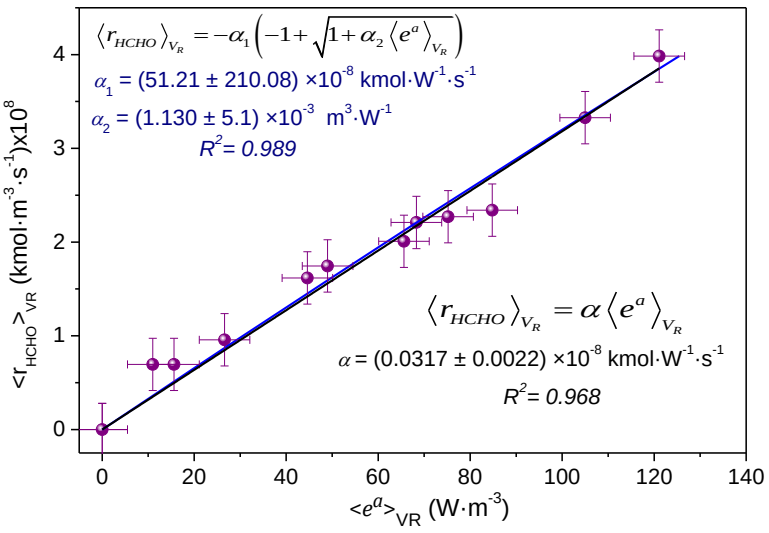


Figure III.1 Determination of the intrinsic kinetics parameters based on the OD-PR experimental data.

Assuming the optically differential operation of the OD-PR, Eq. 11 can be approximated by:

$$\langle r_{HCHO}\rangle_{V_R} = \alpha_1\left(-1+\sqrt{1+\alpha_2\langle e^a\rangle_{V_R}}\right) \qquad \text{[Eq. 4.14]}$$

or the corresponding low irradiation limiting case:

$$\langle r_{HCHO}\rangle_{V_R} = \alpha\langle e^a\rangle_{V_R} \qquad \text{[Eq. 4.15]}$$

where the value of the VREA averaged on the reactor volume is experimentally measured.

Consequently, the value of the intrinsic kinetic parameters can be calculated from the plot of the reaction rate of formaldehyde production versus the VREA averaged in the reactor volume and measured by radiometry in the cell of the OD-PR. **Figure III.1** represents the fitting of the experimental data to both Eq. 15 (α = 3.17 ± 0.22 ×10^{-10} kmol·W^{-1}·s^{-1}) and Eq. 14 (α_1 = 51.2 ± 210 kmol·W^{-1}·s^{-1}, α_2 = 1.13 ± 5.10 ×10^{-3} m^3·W^{-1}), where it can be noticed that both models leads to similar fitting. Although the value for R^2 of Eq. 15 is slightly higher, the confidence interval of its kinetics parameters includes the zero value, indicating a strong correlation between both parameters. Moreover, the approximation of the simplified linear model Eq. 15 is supported by the fact that $\alpha_2 e^a << 1$.

The direct representation of the kinetic expressions (Eq.14 and Eq.15) will be used as reference for the analysis of the results provided by the CFD model, using the expressions solved in each cell of the model, and therefore the non averaged local values of the absorbed energy (Eq. 11. and Eq. 12).

III.2. Annular Photoreactor

III.2.1. Geometry and mesh of the photoreactor

The A-PR has been defined to meet the dimensions and characteristics of the experimental system using the *Ansys Workbench* tool **(Figure III.2)**. The inlet and outlet angles of inclination (to promote mixing), have been carefully included in the model as they have a great impact on the flow field. The lamp was simulated as an empty cylinder defining only the external wall of the lamp. An air domain was defined between the lamp and the reactor to allow the calculation of the radiation transport. The annular reactor volume was discretized in approximately 800000 structured and unstructured volume cells using *Ansys Meshing* tool. This number of cells has been found to be high enough to give mesh-independent results, corresponding to a mean cell volume of 0.33 mm^3. A denser mesh was defined at the inlet and exit sections of the reactor where whirl may occur and large velocity gradients can be present.

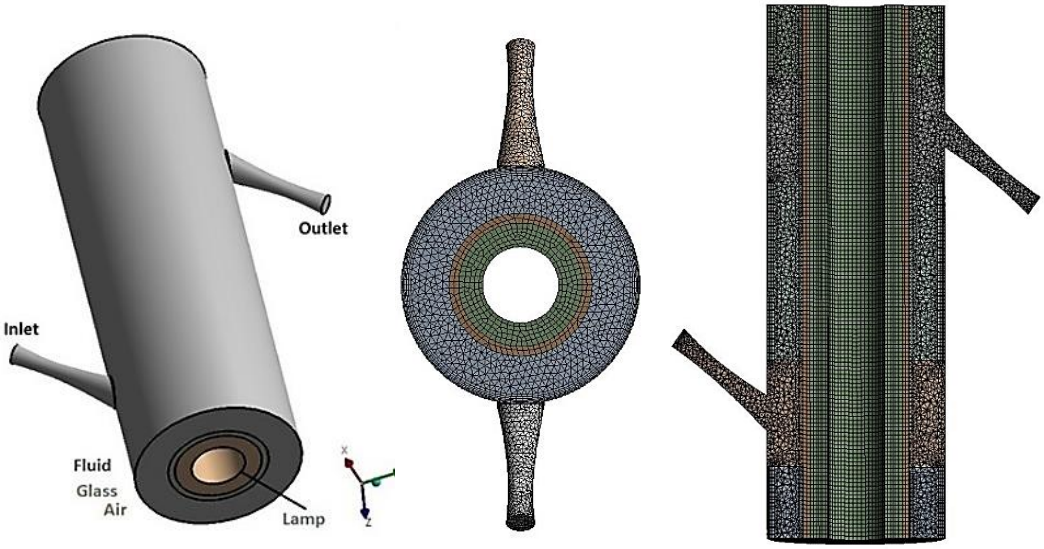


Figure III.2. Geometry and mesh for the A-PR

III.2.2. Radiation

The results of the radiation field simulations in the A-PR for different titanium dioxide concentrations are displayed in **Figure III.3**. The profiles show how absorption takes place in a narrow strip close to the radiation entrance wall, indicating that irradiance dropped drastically through the fluid. That strip is narrower as the catalyst loading increases, leaving most of the reactor in darkness for a concentration of 0.5 $g \cdot L^{-1}$ of TiO_2.

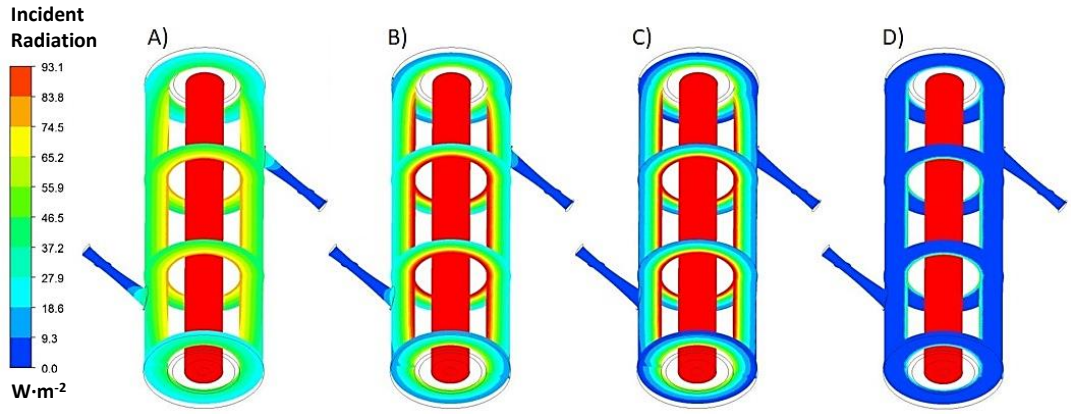


Figure III.3. Contours of incident radiation for different TiO_2 concentrations. A) 0.01, B) 0.05, C) 0.1 y D) 0.5 $g \cdot L^{-1}$.

Figure III.4 plots the decreasing profile of the VREA along the radial position of the annular region for increasing catalyst concentrations. As it can be noticed, above 0.1 $g \cdot L^{-1}$ profiles cross among them meaning that the most external part of the reactor is absorbing less radiation than for lower catalyst concentration.

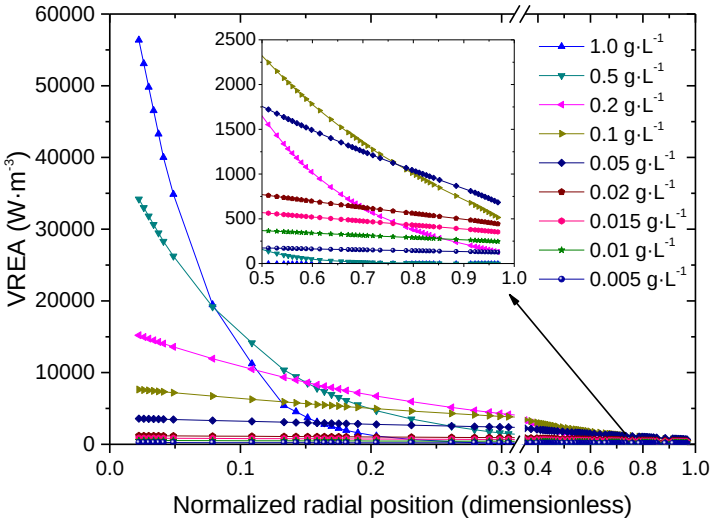


Figure III.4. Radial profiles of the VREA in the annular region, calculated at the central position of the A-PR length (results are symmetric in all angular directions).

The reactor volume averaged value of the VREA ($W \cdot m^{-3}$) calculated from the radiation field in the A-PR increases with the catalyst concentration, as expected for higher absorption and scattering coefficients, reaching a maximum for a value of 0.2 $g \cdot L^{-1}$ **(Figure III.5).** Above this value, the increase is almost negligible and the total absorbed energy remains approximately constant. This optimum catalyst loading depends on the reactor geometry, lamp emission power and the optical properties of the catalyst, and therefore it cannot be directly extrapolated to a different system. In any case, these results

are in good agreement with previous reports involving P25 TiO_2 suspensions for the inactivation of bacteria in a different photocatalytic reactor[38].

Radiation scattering has an unexpected effect on the average incident radiation. As shown in **Figure III.5**, the dependence of the incident radiation flux averaged on the reactor volume on the catalyst concentration shows a maximum at a low value around 0.02 g L^{-1}. The reason is that for low TiO_2 loading, the effect of the scattering inside the reactor volume reduce the losses of radiation through the external wall, increasing the incident radiation in more extent than the decrease due to absorption. However, above 0.02 g·L^{-1} the absorption effect, together with losses by backscattering, predominates over the recapturing effect of scattering inside the reactor volume, decreasing the incident radiation available at the most external reactor regions. Above 0.2 g·L^{-1} the losses by backscattering decrease, but the small improvement in absorption does not justify the use of a significantly higher amount of catalyst.

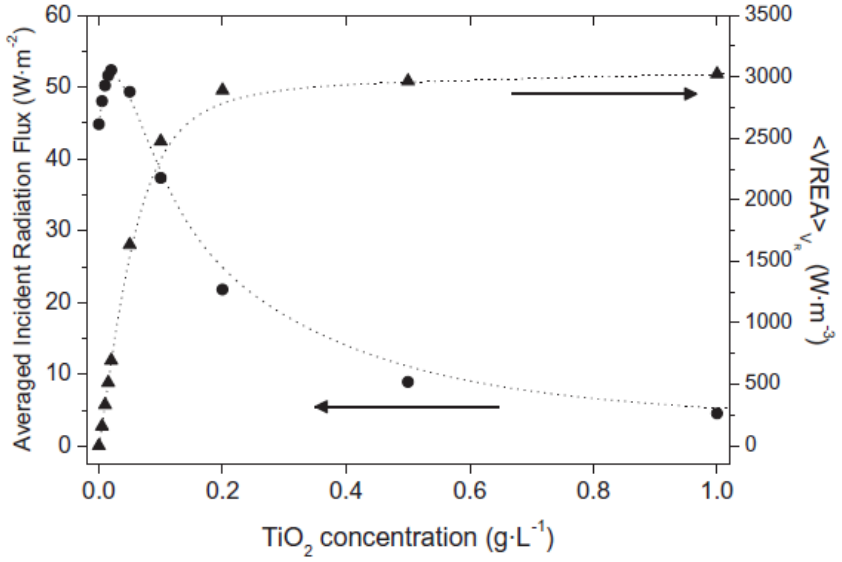


Figure III.5. Volume averaged incident radiation and VREA in the A-PR.

III.2.3. Fluid dynamics

To predict the behaviour of photocatalytic reactors, and especially important for the scaling-up process, it is necessary to determine quantitatively the deviation of the real flow in the reactor from the ideal models, and the possible consequences on the system performance. The magnitude of the non-ideality is not controllable in scale changes, which can lead to serious errors in the design. **Figure III.6** shows the streamlines of velocity magnitude calculated for the A-PR assuming a laminar model (Re = 665). It is very clear from the streamlines that the flow is not uniform through the annular region. The 45º inclination angle of the inlet pipe causes that the fluid, which enters at high speed,

[38] J. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, G. Li Puma, *Radiation absorption and optimization of solar photocatalytic reactors for environmental applications*, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 5112–5120.

impacts with the back cover of the reactor, and return to the annular area (backflow regions), due to sudden expansion and change in direction of flow. On the other hand, there is an important dead zone in front of the outlet zone where velocity magnitude is very low.

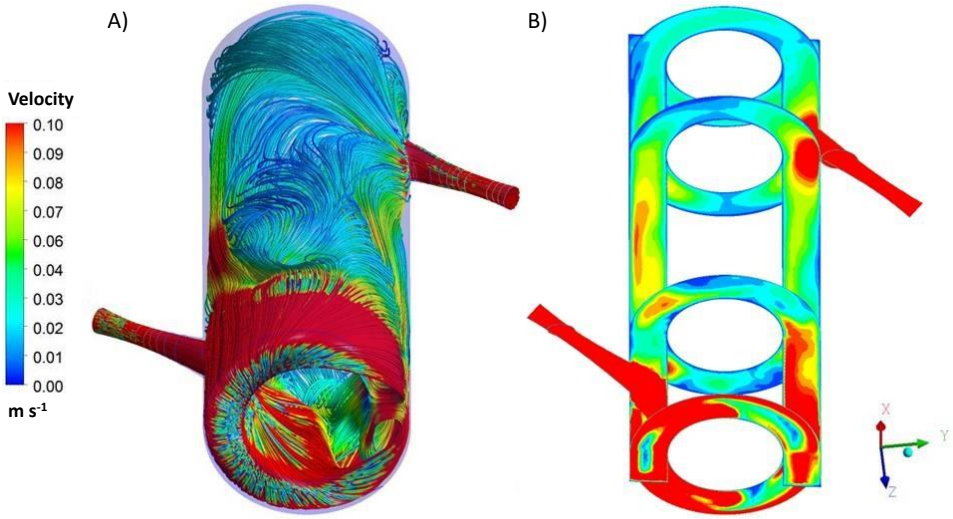


Figure III.6. Streamlines (A) and contours (B) of velocity magnitude at different section planes located at 1, 5, 10 and 14 cm positions (right)

The velocity field has been validated through the experimental determination of the residence time distribution (RTD) by injection of a tracer.

Residence time distribution (RTD)

The RTD is characteristic of the flow pattern inside the vessel volume, being one of the most informative characterization of a chemical reactor[39]. For CFD hydrodynamic validation, the RTD of the A-PR was determined experimentally by using a tracer-response technique. Starting from the system working under stationary circulation of water, methylene blue (Scharlab, extra pure) was injected into the reservoir with a vigorous stirring to assumed a perfect mixture in the vessel at time t = 0. The absorbance at 660 nm in the reactor outlet was monitored in continuous mode with an illuminated flow cell coupled to the spectroradiometer probe. Normalized concentrations were calculated between the baseline at t = 0 and the final absorbance.

The numerical RTD was simulated by solving a transient mass transport equation in the reactor domain. Residence Time (RT) and its variance were calculated as reported elsewhere[40]. The calculated RT values were 5.6 and versus 4.3 s for the CFD prediction

[39] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*. ISBN: 0-471-25425-X. Wiley, New York (1999)
[40] E. Sahle-Demessie, S. Bekele, U.R. Pillai, *Residence time distribution of fluids in stirred annular photoreactor*, Catal. Today. 88 (2003) 61–72

and the experimental RTD, and variance values of 4.2 and 10.6 s^2, respectively. This difference may be reasonably attributed to the experimental error associated to the dead pipe volumes of the A-PR setup. The tanks-in-serie model, where the real annular reactor is replaced by a series of consecutive ideal stirred tank reactors, was used to characterize quantitatively the experimental RTD[41], being estimated a number of 3 reactors. **Figure III.7a** shows that a good agreement is found between the integrated RTD estimated by CFD and the theoretical predictions of the 3 tanks-in-series model.

Although the reactor is theoretically operating under laminar flow regime, the short length of the reactor and the turbulence generated at the reactor entrance assure good mixing conditions, as concluded in a previous work[42]. Moreover, the flow is not fully developed through the reactor, unlike most of the flow patterns calculated in other annular photoreactors, in which, at some length, the theoretical profile of laminar flow is reached. This is because annular reactors are usually modelled longer, between the range of 50-90 cm, but similar recirculation zones where showed close to the entrance/outlet regions[43]. The theoretical calculation of the fully developed flow inside an annular reactor was calculated without taking into account the inlets sections **(Figure III.7b)** as reported elsewhere[40]. CFD simulation of reactor lengths of 30 and 45 cm were also carried out to check the impact in the profiles of velocity magnitude along the central plane of the annular region length. The calculated profiles, clearly confirm the strong non-ideality of the flow inside the reactor volume.

[41] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*. ISBN: 0-471-25425-X. Wiley, New York (1999)
[42] J. Marugán, R. van Grieken, C. Pablos, M.L. Satuf, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Modeling of a bench-scale photocatalytic reactor for water disinfection from laboratory-scale kinetic data*, Chem. Eng. J. 224 (2013) 39–45.
[43] D.A. Sozzi, F. Taghipour, *Computational and experimental study of annular photo-reactor hydrodynamics*, Int. J. Heat Fluid Flow. 27 (2006) 1043–1053.

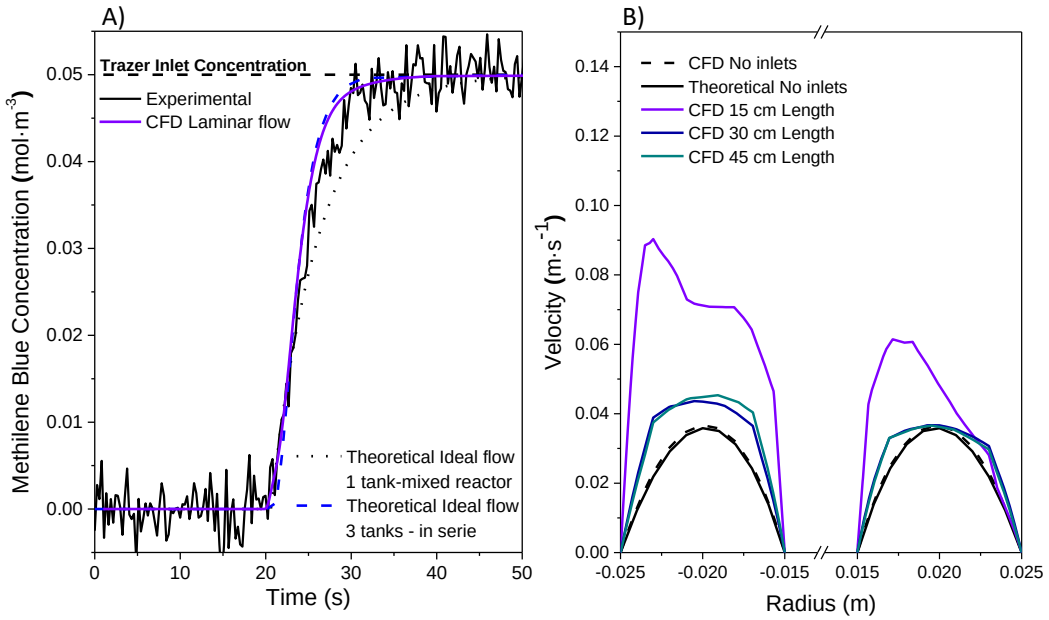


Figure III.7. A) Comparison of experimental vs. CFD integrated residence time distribution (RTD) of the A-PR. Dotted and dashed lines represent the theoretical RTD curves (RT=4.23 s) for a well-mixed tank reactor and a 3-tanks in series model, respectively. B) Velocity magnitude profiles along the radial position for different total reactor lengths.

III.2.4. Photocatalytic activity

Predictions of the A-PR performance were simulated based on the resolution of the CFD model including the intrinsic kinetics for the chemical reaction in the non-steady state species mass balances. Simulations has been carried out using both kinetic model expressions given by Eq. 11 and Eq. 12. Although both models have been used, the local values of $\alpha_2 e^a$ obtained in the reactor, although not strictly <1, are low enough to be able to assume a linear dependence on the absorbed energy values (not shown).

The predicted evolution of formaldehyde concentration on the reservoir tank of the A-PR can be calculated from the CFD model output. **Figure III.8** shows the CFD predictions and the experimental results for the concentration of formaldehyde versus time for three different TiO_2 concentrations.

Simulations using the kinetic model given by Eq. 12 show a very good agreement, with less than 5% of error for both 0.10 and 0.01 $g \cdot L^{-1}$ of TiO_2. For 0.05 $g \cdot L^{-1}$ of TiO_2, a higher error of 10% is obtained, computed from the different between the slope of the predicted formaldehyde formation and the fitting of the experimental data. In any case, these values can be considered more than acceptable, as they are in the range of the experimental error. In contrast, the CFD simulations using the kinetic model given by Eq. 11 fail to predict satisfactorily the performance of the A-PR.

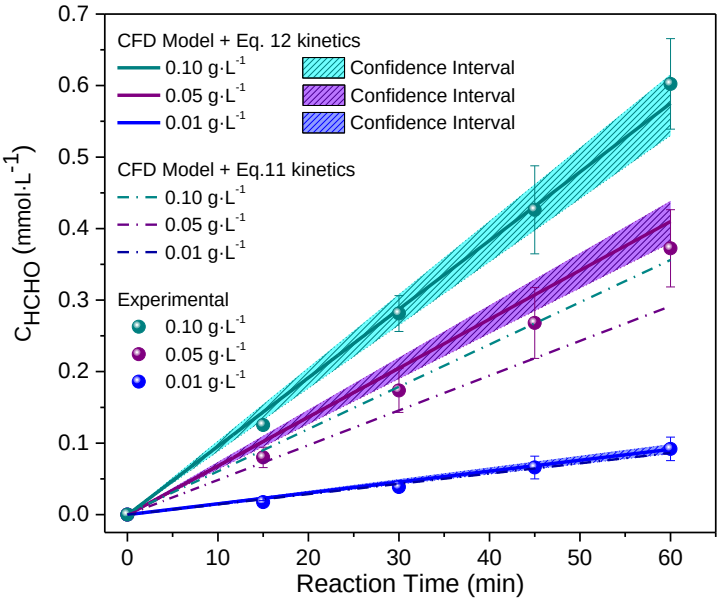


Figure III.8. Validation of the CFD simulation results with A-PR experimental data using different catalyst concentrations.

Figure III.9 plots the dependence of the reaction rate on the average VREA estimated for the reactor by solving the RTE. As it can be seen, the A-PR is operating under much higher values of the VREA than the OD-PR, and consequently the kinetic model is being extrapolated. The linear dependence given by Eq. 12 (in red) leads to a reasonable estimation of the reaction rates. However, the extrapolation of the VREA dependence given by Eq. 11 (in blue) significantly underestimate the kinetics of the process, especially for high values of the average VREA. **Figure III.9** also shows the comparison between the predictions of the CFD model based on the rigorous description of the hydrodynamic, radiation transport and mass transfer in the reactor (dots) in comparison with the direct plot of the kinetic expressions Eq. 14 and Eq. 15 (lines). In the case of the complex dependence on the VREA given by Eq. 11, the discrepancies can be attributed both to the non-ideal flow pattern along the reactor and the significant error involved in the approximation of the average VREA for highly non-uniform radiation profiles such as those present in the A-PR. However, for the linear VREA dependence given by Eq. 12, the discrepancies would be exclusively due to the non-ideal flow in the reactor, being noticed an improvement in the prediction when the CFD model is used.

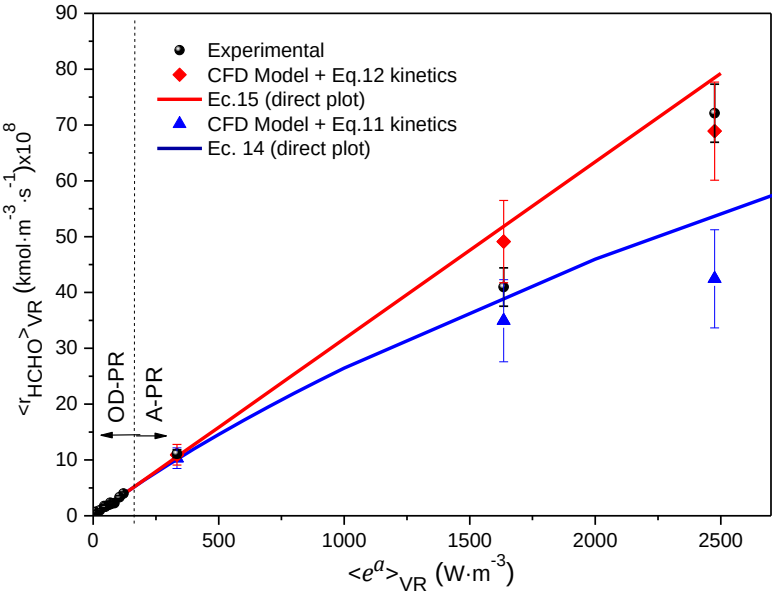


Figure III.9. Plot of reaction rate versus averaged VREA for experimental runs in OD-PR and A-PR systems and comparison with CFD simulations and direct plot of the kinetic expressions.

III.3. Tubular Photoreactor

III.3.1. Geometry and mesh of the photoreactor

The model has two domains, the air between the photoreactor and the LED support, and the tubular reactor itself. Inside the reactor, a suspension of titanium oxide can be defined for the calculation of light distribution, or a mixture of chemical species which constitute the reactive fluid for the simulation of the photocatalytic reaction. To reduce the computational time, only half of the reactor has been included in the model, using the axis of symmetry present in the XY plane. The outer wall of the system is the aluminium reflector, whose model includes the available holes to change the position of the LEDs. The emission of the LEDs has been simulated by means of circular surfaces having the same diameter of 3.2 mm that the spherical lens of the LEDs. They are distributed in 4 columns of 9 LEDs alternated with other 4 columns of 9 unused holes available to modify the position of the LEDs. A representation of the generated CFD model is shown in **Figure III.10**.

Since the fluid dynamic is much simpler than that of the A-PR, regular hexahedral cells have been used, which reduce the number of elements considerably. The optimized mesh has 316359 cells, with an average cell volume of 1.74 mm^3. In the external wall of the T-PR a more irregular tetrahedral mesh has been used able to conform the circular geometry of the LEDs.

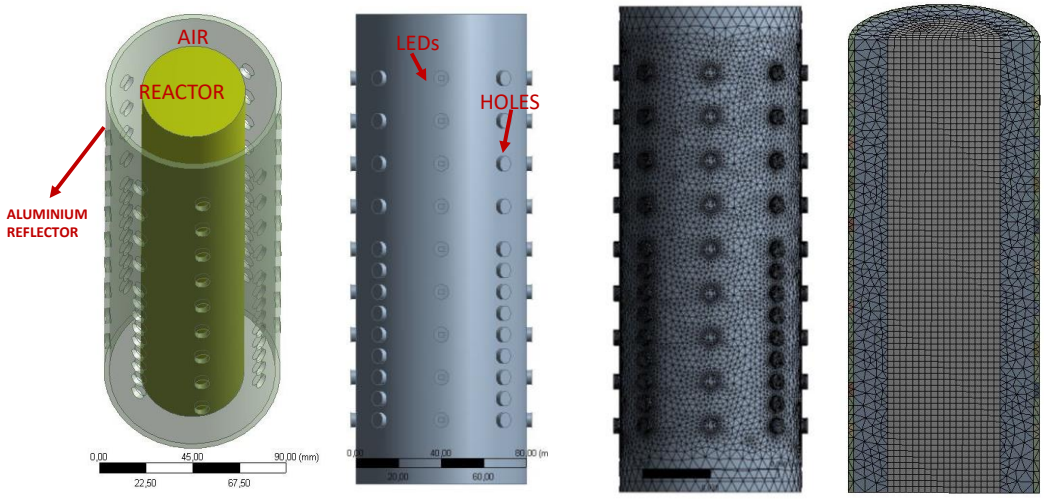


Figure III.10. Geometry and mesh for the T-PR

III.3.2. Radiation

Figure III.11 show the radiation distribution in the air and reactor domains when they are illuminated with the different LEDs power intensities, and the reactor does not contain a medium that produces light either absorption or dispersion. Under these conditions, high averaged incident radiation values are reached inside the reactor, up to 500 $W \cdot m^{-2}$, for the maximum emission power studied, unlike in the A-PR, where the averaged radiation value was 44 $W \cdot m^{2}$. The effect of the reflection, besides increasing the radiation in the reactor, improves the homogeneity of the radiation, which must be taken into account in reactors illuminated by LEDs.

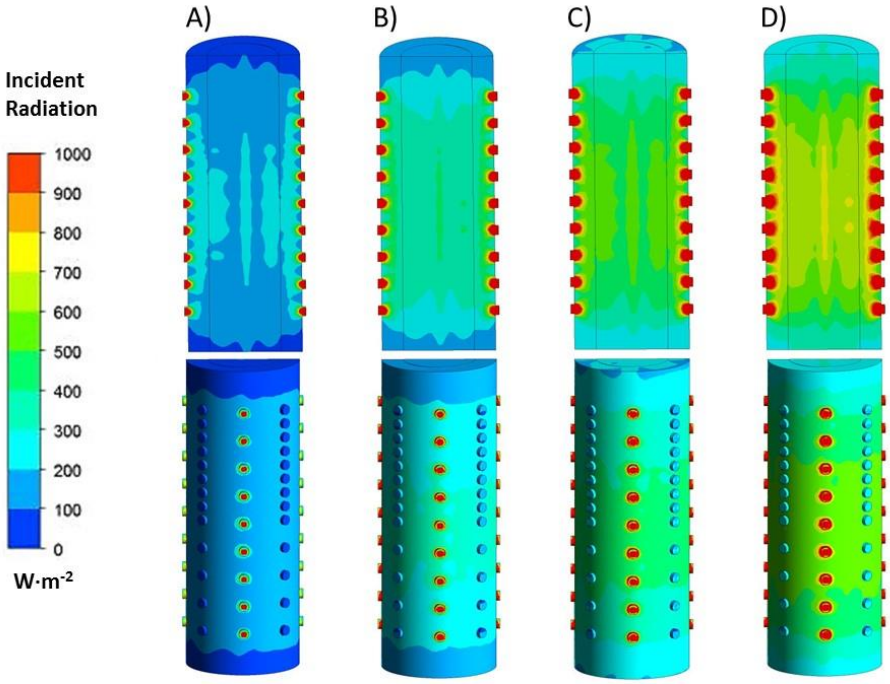


Figure III.11. Incident radiation in the T-PR for a transparent media and increasing power of the LED sources. A) 5%, B) 10% C) 15% D) 20%

Radiation validation

The predictions of the radiation model, including the reflector, have been validated with experimental data. A spectroradiometer (BlueWave StellarNet Inc.) was used to measure the incident radiation fitting the probe in each of the holes available in the reflector. Due to the high fluxes used, a reduction of the external surface of the probe has been used to avoid saturation of the detector. The results obtained are shown in **Figure III.12.** The simulations have been carried out both with the theoretical emission and with the emission fluxes recalculated using the emission reduction as a function of the temperature according to the manufacturer's specifications. When this correction is applied, the experimental results and the prediction of the computational model are reasonably close, taking into account the assumptions taken in the model (especially those related to the absorption of aluminium and the percentage of diffuse reflection due to the roughness).

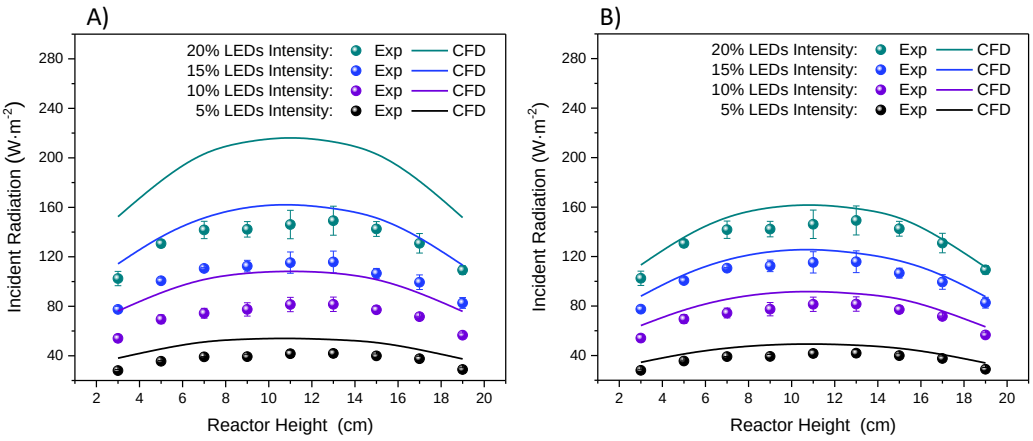


Figure III.12. Radiation model validation A) Without temperature correction B) Temperature correction.

The energy absorbed inside the reactor for different concentrations of TiO_2 in the range from 0.05 $g \cdot L^{-1}$ to 0.7 $g \cdot L^{-1}$ has been studied. **Figure III.13** shows the results of averaged incident radiation in the reactor and the volumetric rate of energy absorption (VREA), also averaged in the reactor, for all conditions studied. As expected, both the radiation flux and the average VREA values are proportional to the emitted radiation. Based on these results, the optimum catalyst loading for this reactor seems to be 0.1 $g \cdot L^{-1}$, since increasing the concentration above 0.1 $g \cdot L^{-1}$ would not result in a higher absorption. This value is half of the obtained in the A-PR, but as the T-PR have a greater optical path, the optical density obtained at the maximum absorption is similar (13.8 in the T-PR versus 11 in the A-PR).

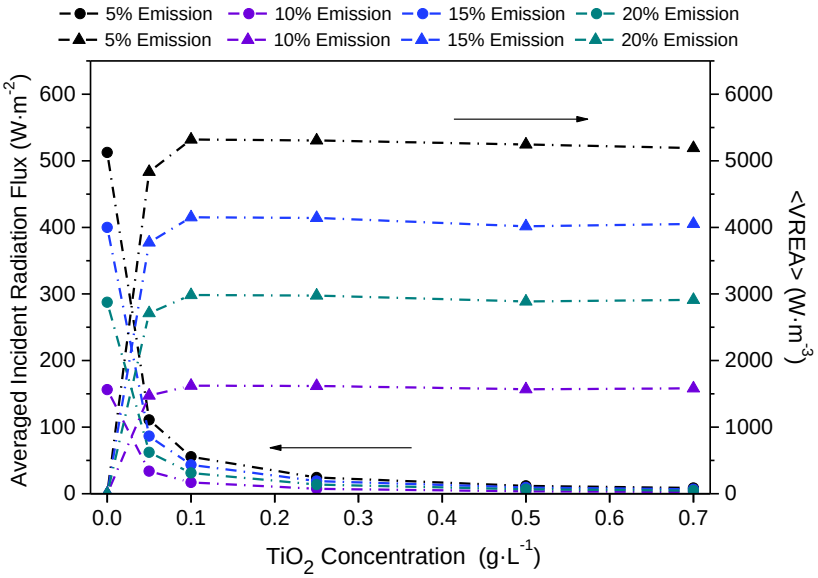


Figure III.13. Volume averaged incident radiation and VREA in the T-PR

For a better understanding of the absorption distribution in the reactor, **Figure III.14** shows the radiation incident on the central plane of the reactor for the maximum emission value, and different catalyst concentrations. For these cases, it is observed that above the concentration of 0.1 $g \cdot L^{-1}$, increasing the concentration of TiO_2 leads to very similar absorption profiles: the absorption takes place in a narrow region very close to the wall and the inside of the reactor is completely dark for these concentrations.

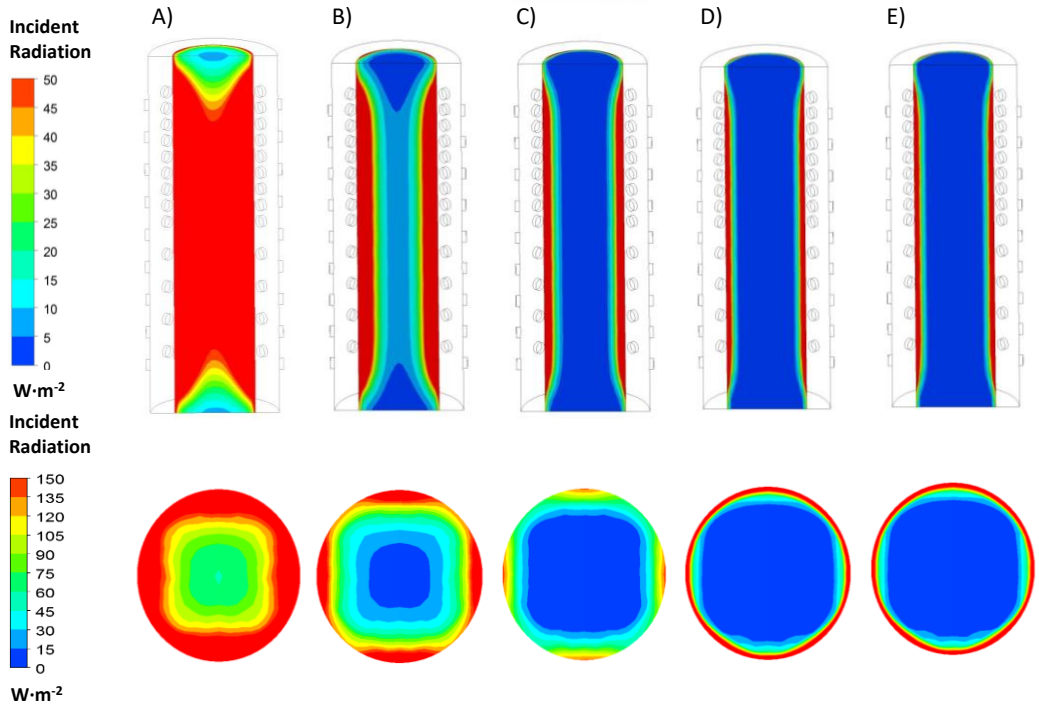


Figure III.14. Incident radiation in the transversal section of the T-PR for a 20% of emission intensity and different TiO_2 concentrations. A) 0.05 $g \cdot L^{-1}$, B) 0.10 $g \cdot L^{-1}$, C) 0.25 $g \cdot L^{-1}$, D) 0.5 $g \cdot L^{-1}$, E) 0.7 $g \cdot L^{-1}$.

III.3.3. Fluid dynamics

The T-PR works in a laminar regime, with an average Reynolds number of 704, calculated from the experimental flow value of 1.66 $L \cdot min^{-1}$. This is equivalent to an average velocity in the simulated section of 0.014 $m \cdot s^{-1}$. The reactor has been simplified in its design, and the resulting model is simple for the purpose of fluid dynamics calculations, since it is a straight pipe. The velocity field has been modelled considering the fluid as water. The velocities reached inside the reactor are shown in **Figure III.15a.**

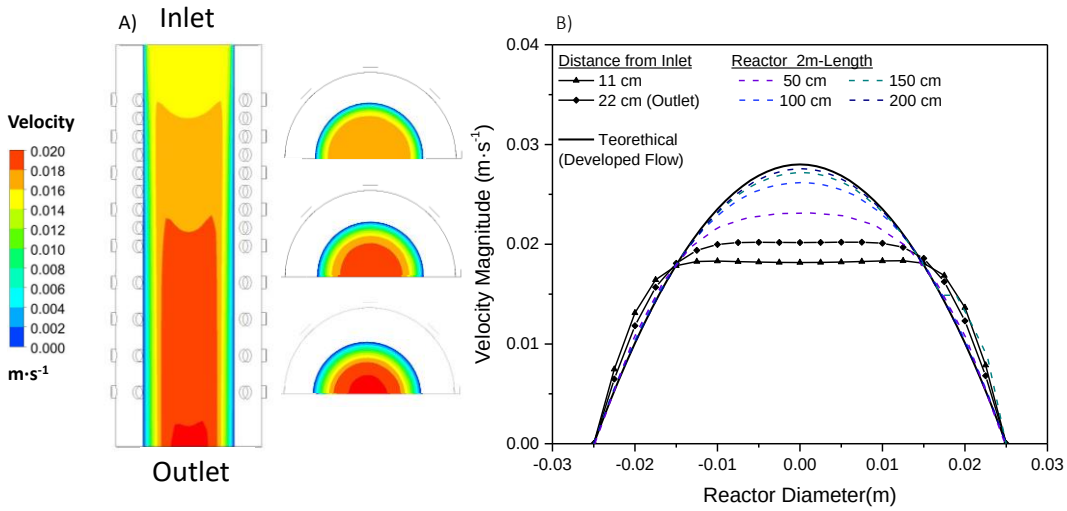


Figure III.15. A) Velocity contours in the symmetry plane of the T-PR at different distances from the inlet: 5.5, 11 and 16.5 cm. B) Velocity profiles along the radius of the T-PR.

The parabolic radial velocity profile obtained is shown in **Figure III.15b**. The calculated theoretical profile for fully developed laminar flow has been also included. The velocities obtained at the exit of the reactor follow the typical profile of the developing laminar flow. It can be seen how, by increasing the distance from the entrance, the profile narrows and the central maximum value increases, but larger lengths are necessary to reach the theoretical laminar profile. A reactor of the same diameter and 2.5 meters length has been simulated, with the same meshing density. The result of this simulation is that the profile does not change from the 2 meters in length, in which the developed theoretical profile is reached.

III.3.4. Photocatalytic activity

The photocatalytic activity was evaluated with two concentrations of TiO_2 and four emission powers of the LEDs. **Figure III.16a** shows the experimental apparent reaction rates corresponding to each average absorbed energy value resulting from the simulations. The figure also includes the comparison with the reaction rates obtained in the A-PR. For this reactor, an increase in the average VREA does not imply a proportional increase in the values of methanol degradation rate and formaldehyde production. This behaviour is indicative of a nonlinear kinetic dependence on the absorbed energy, as it resulted from the proposed intrinsic kinetic model for the methanol photodegradation. For this reason, the simulations have been performed for this reactor using the equation 12 and the corresponding kinetic parameters of this model. The high values of $\alpha_2 e^a$ calculated at different points along the reactor radius and represented in **Figure III.16b**, support the use of this kinetic expression.

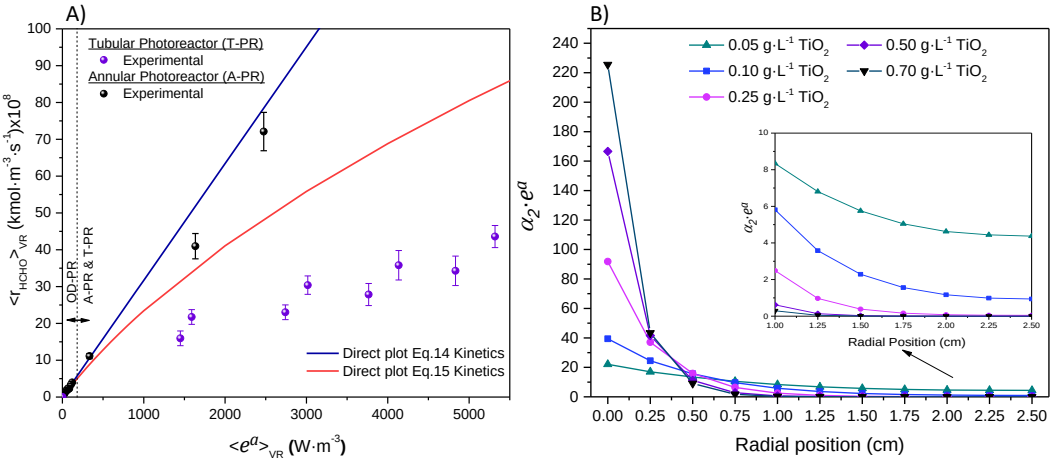


Figure III.16. A) Plot of the apparent reaction rate versus averaged VREA for experimental runs in T-PR and A-PR systems and comparison with direct plot of the kinetic expressions. B) Evaluation of the term $\alpha_2.e^a$ along the T-PR radius.

Figure III.17 shows the values of reaction rates obtained experimentally, and calculated with the computational model, versus the direct calculation using the average absorbed energy value obtained in the reactor. The error committed when using the average value of VREA is greater than 200%. In contrast the CFD model is able to predict satisfactorily the behaviour in the reactor.

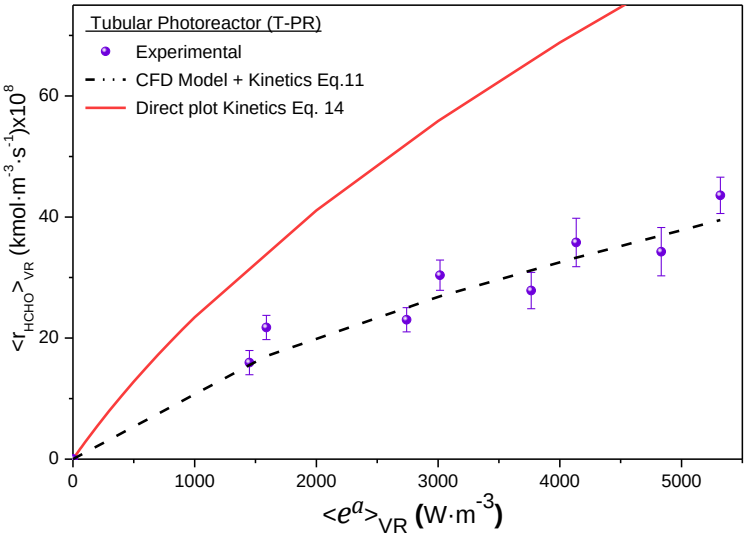


Figure III.17. Plot of the apparent reaction rate versus averaged VREA for experimental runs in T-PR and A-PR systems and comparison with CFD simulations and direct plot of the kinetic expressions.

This results confirm that in the case of reactors operating with high optical thicknesses, in which significant non-linear radiation profiles are present, it is completely necessary the use of computational models working at a differential scale, since the average VREA in the reactor is no longer representative of the global kinetic behaviour.

III.4. Compound Parabolic Collector Photoreactor: artificial lighting

III.4.1. Geometry and mesh of the photoreactor

The CPD-PR model is formed by three domains **(Figure III.18)**: the tubular reactor itself; the transparent tube that delimits it; and, the air space between the reactor and the CPC specular reflector that defines the geometry of the model. As explained in the methodology section, to reduce the calculation time, a boundary condition has been established at the frontal collection area. As the radiant flux provided by the xenon lamp is not homogeneous over the collection area, the simulations were carried out by subdividing the collection area into 27 subregions and establishing in each of them the experimentally measured radiation value **(Figure III.18c)**. This cause asymmetric radiation profiles within the CPC-PR.

The mesh optimized for this reactor has 585556 cells, with an average cell volume of 4 mm^3. This cell density was found high enough to be able to assume the independence of the mesh. Due to the curvature of the reflector, the meshing in the air domain is mostly tetrahedral, as this type of cells allows a more simple adaptation on curved surfaces. Due to the simplicity of the tubular photoreactor geometry, a mesh with hexahedral cells has been used to reduce the number of total cells of the model, as shown in **Figure III.18d**.

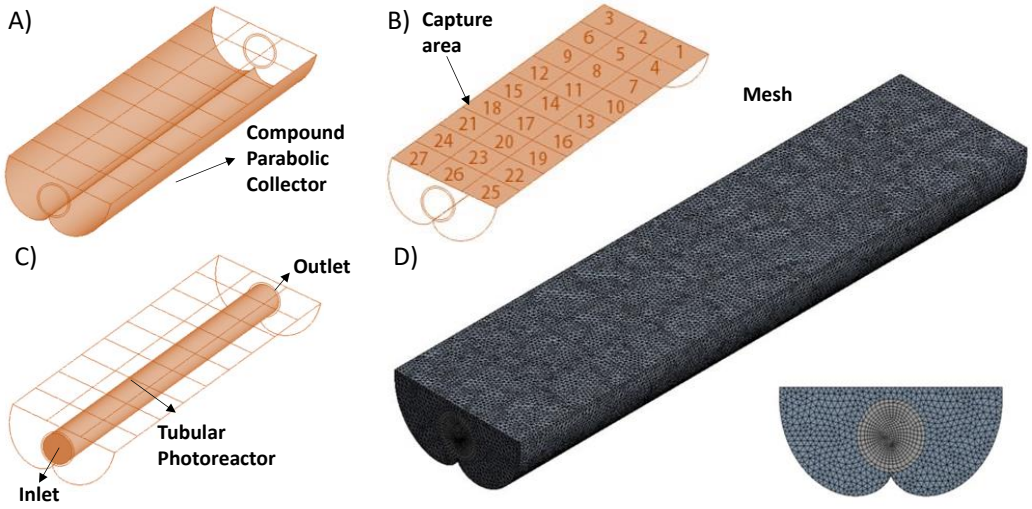


Figure III.18. A-C) Modelled geometry for the compound parabolic collector coupled with a tubular photoreactor, D) Mesh for the CPC-PR.

III.4.2. Radiation

The xenon lamp used in this reactor, unlike the fluorescent tube lamp or the LEDs which emits with a narrow peak around 365 nm, emits in a broad spectrum, and specifically in the whole UV-A region. For this reason, the radiation field has been modelled for three

different wavelength ranges using wavelength averages absorption coefficient of the TiO_2 suspensions.

Three different UV intensities have been studied, with average incident radiation fluxes in the collection area of 16.4 $W \cdot m^{-2}$, 23.2 $W \cdot m^{-2}$ and 32.4 $W \cdot m^{-2}$, corresponding to incident power values of 0.58 W, 0.75 W and 1.26 W respectively. The emission values of the xenon lamp are in the range of the emission of the fluorescent lamp used in A-PR, 0.7 W, and are lower than the values used in the T-PR. The LEDs system provides, under the studied conditions, between 1 and 3.6 W.

For a better understanding of the radiation distribution within the reactor, preliminary simulations were carried out using a homogenous radiant flux in the collection area perpendicular to the surface. The results shown in **Figure III.19** show how the radiation is mainly reflected towards the central part of the tubular reactor. The zones of maximum intensity are in consonance with the results published by Robert & Malato[44] reproduced in **Figure III.19c**, where direct solar radiation is simulated by ray tracing. If the emission comes from a 45 degree angle, **Figure III.20,** the radiation incident on the CPC-PR is still mostly reflected inside the reactor, as showed in the obtained results. This is due to the collector design, with an acceptance angle of 180º that would allow the use of any diffuse solar component, as shown in **Figure 25c**[45].

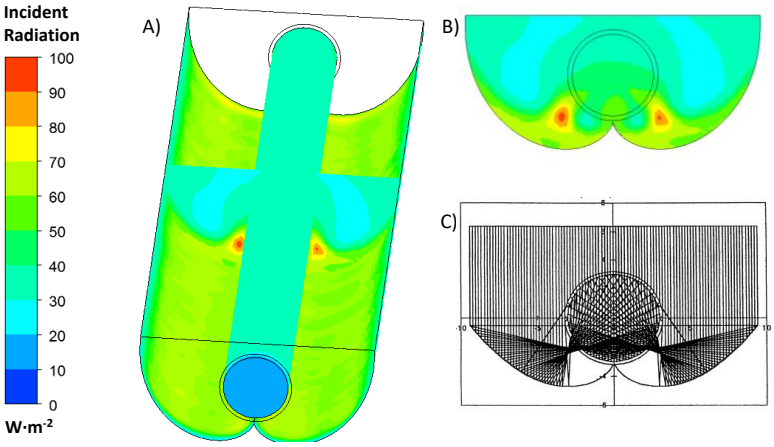


Figure III.19. A) Light distribution in the CPC-PR for a radiation emission of 16.4 $W \cdot m^{-2}$. B) Central plane of the CPC-PR C) Direct radiation obtained by Robert and Malato[44].

[44] D. Robert, S. Malato, *Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification*, Sci. Total Environ. 291 (2002) 85–97.

[45] J. Marugán, M.J López-Muñoza, P. Fernández-Ibáñez and S. Malato, *Solar Photocatalysis: Fundamentals, Reactors and Applications* in book *Photocatalysis: Applications*. Eds: D.D. Dionysiou, G. Li Puma, J. Ye, J. Schneider, D. Bahnemann, Págs 92–129. ISBN: 978-1-78262-041-9, Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 2016.

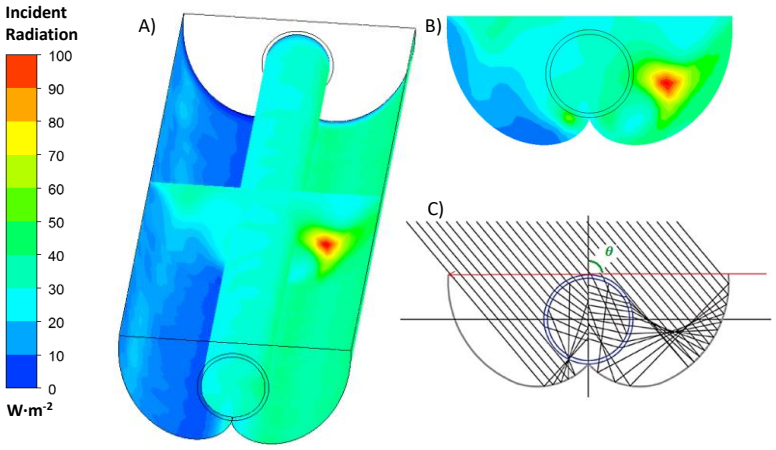


Figure III.20. A) Light distribution in the CPC-PR for a radiation emission of 16.4 W·m^{-2}. B) Central plane of the CPC-PR, C) Theoretical design of a CPC[45], with an acceptance angle = 180º.

Results of the simulation with the real distribution of incident light, showed that for the studied emission power values of the xenon lamp, the radiation incident in the photoreactor has average values between 40 and 100 W·m^{-2}. Of the total energy incident in the reactor, only 3% corresponds to the range of 320-350 nm (*band 1*), whereas 16% corresponds to the *band 2*, (350-370 nm) and 81% to the *band 3* (370-400 nm).

The results of the incident radiation in the reactor **(Figure III.21a)** shows that above 0.25 g·L^{-1}, the absorption is higher in the outer zone of the tube, whereas the radiation absorbed in the central part of the tubular reactor is negligible, causing than the average VREA inside the reactor hardly varies above 0.25 g·L^{-1}. The contribution of each band in the absorption (data not shown) shows that although the absorption of TiO_2 is the lowest for the interval between 370-400 nm, the high emission of the lamp in this range explains that the highest contribution to total absorption, is due to the contribution of this interval.

Figure III.21b plots the total absorbed energy obtained with the band model as a function of the catalyst concentration, showing an optimum catalyst loading for 0.25 g·L^{-1} of TiO_2. Above this value, the increase in the average absorption does not justify the use of higher quantities of catalyst. As expected, the absorbed energy increases in the same way with respect to the catalyst concentration for the three intensities of UV irradiation studied.

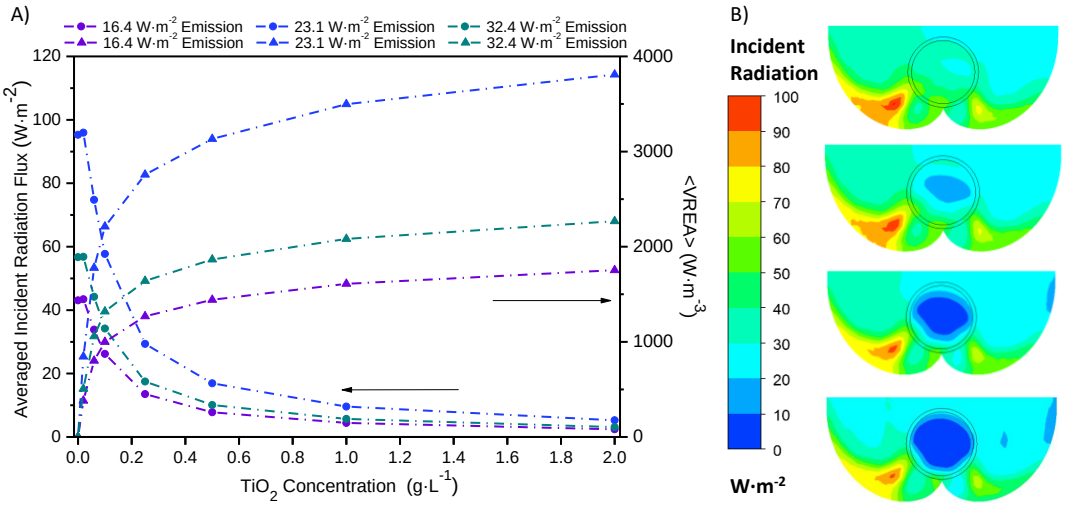


Figure III.21. A) Volume averaged incident radiation and VREA in the CPC-PR. B) Incident radiation in the central plane of the CPC-PR for an incident radiation of 16.4 W·m^{-2} and different TiO_2 concentrations (from top to bottom):0.06 g·L^{-1}, 0.1 g·L^{-1}, 0.25 g·L^{-1} and 0.5 g·L^{-1}.

In comparison with the reactors previously studied, the value is similar to that of 0.2 g·L^{-1} calculated for the A-PR with a similar irradiation power, and higher that the value of 0.1 g·L^{-1} calculated for the T-PR with an upper irradiation power. The average incident radiation flux in the reactor volume again has a maximum value for a catalyst concentration of 0.02 g·L^{-1}, because at such a low concentration of TiO_2, the effect of the dispersion in the interior of the reactor volume increases the incident radiation in the reactor by more than the decrease due to the absorption.

The value of the optical thickness has been estimated by calculating the optical thickness of each band with its corresponding extinction coefficient and adding the contribution of each band multiplied by the corresponding emission percentage. Thus, for the concentration of 0.25 g·L^{-1} an optical density of 16.3 is obtained, higher than the values previously studied in the T-PR (13.8 for a concentration of 0.1 g L^{-1}) and in the A-PR (11.0 for a concentration of 0.2 g·L^{-1}). The results of Colina-Márquez et al[46]. for a CPC with a tube 3.3 cm in diameter, resulted in an optimum concentration of P25 TiO_2 of 0.21 g·L^{-1}, in line with previous results [47],[48] and with those presented in this research. In contrast, this result is contradictory to that obtained by Colina-Márquez in which they determine that the use of a CPC requires a 39% less catalyst to work under optimum conditions, with an optimum optical density of 7.78 for a CPC reactor compared with 12.97 recommended for a tubular reactor.

[46] J. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, G.L. Puma, *Radiation absorption and optimization of solar photocatalytic reactors for environmental applications*, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 5112–5120

[47] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, Catal. Today. 147 (2009) 1–59

[48] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, J.-M. Herrmann, *Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications*, Appl. Catal. B Environ. 46 (2003) 319–332.

III.4.3. Hydrodynamics

The CPC-PR fluid dynamics was simulated using the turbulent model *k-ε*. The velocity field has been modelled considering the fluid as water. The results of the fluid dynamics calculation **(Figure III.22a)** show the velocity of the fluid in the reactor tube. The image shows how the flow develops along the pipe length, showing a more flattened profile than in the laminar case, characteristic of the turbulent flow. **Figure III.22b** represents the profile obtained along the radius of the pipe for different distances from the inlet. The entrance length calculated for turbulent developed flow, using the Nikuradse approximation for turbulent flows, indicate that the fully developed flow would be reached from 1 m length of the pipe, while the reactor is only 0.39 m long. For this reason, a longer pipe has been simulated to verify the deviation of the outlet profile with the developed flow. In addition, the theoretical parabolic profile calculated for this pipe is presented in the graph.

The differences between the profile obtained at the CPC-PR exit and at the distance of 1.4 m are quite low. It has been verified that from 1 m in length, the profile is constant. In addition, the length of the laminar sublayer and the transient region has been calculated using the Karman expressions for turbulent flow. The velocity profile obtained from the simulation deviates from the calculated in the approaching to the reactor wall, and in the pipe centre. The deviation in the region close to the wall is due to a thick mesh in the reactor, which is not able to capture the effect of the wall approach functions. Even so, the deviation with the theoretical profile can be considered small, and it can be assume that the effect of this sublayer is low compared to the good prediction of velocities in the core of the pipe.

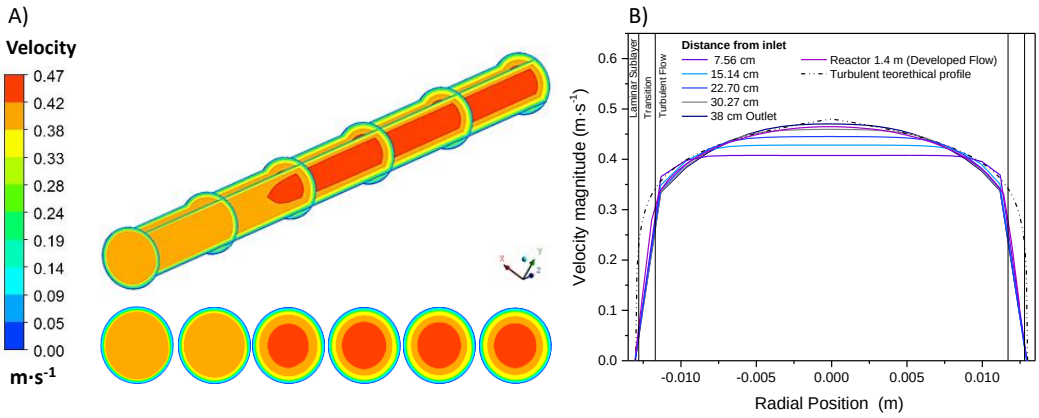


Figure III.22. A) Velocity magnitude along the CPC-PR. B) Radial velocity magnitude profiles for different distances to the reactor inlet and theoretical profile for developed flow, for an inlet velocity of 0.385 $m \cdot s^{-1}$.

III.4.4. Photocatalytic activity

The TiO_2 concentrations used in the photocatalytic reactions performed in the CPC-PR were 0.02, 0.06 and 0.1 $g \cdot L^{-1}$. For each concentration, the 3 emission intensities of the

focus used as solar simulator have been used. The values of the experimental reaction rates obtained for formaldehyde formation are presented in **Figure III.23a**. As expected, for the same catalyst concentration the experimental reaction rates increase as the incident radiation does. Regarding the dependence of the reaction rate on the energy absorbed by the catalyst, it can be said that under the conditions studied the reactor show a linear behaviour, with reaction rates values very similar to those of the A-PR. For this reason, and supported by the fact that the values along the reactor radius of $\alpha_2 e^a$ are mostly lower than 1, the simulations have been performed for this reactor with the kinetic model in its version for low irradiation (Eq.12).

The values of $\alpha_2 e^a$ (**Figure III.23b**) along the radius of the reactor are much flatter than in most of the conditions studied in the previous reactors, which can be attributed to the fact that the reflector distributes the light more uniformly in the reactor tube.

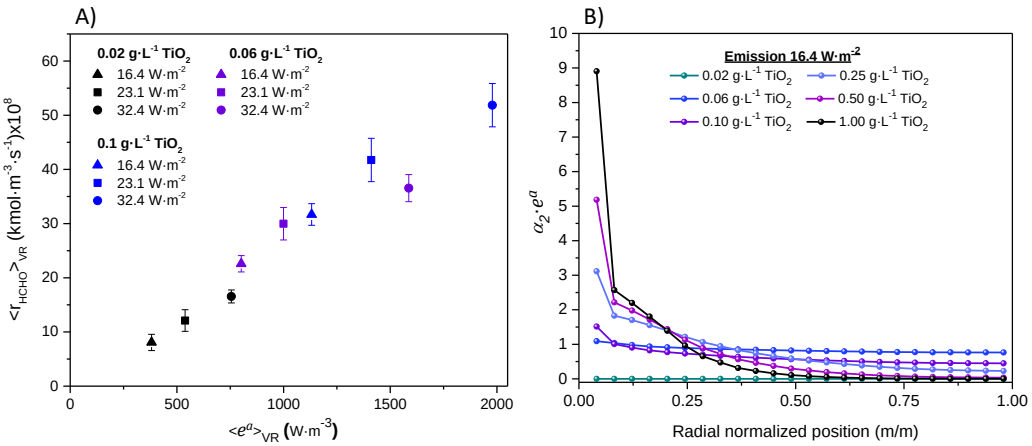


Figure III.23. A) Experimental reaction rates for formaldehyde production obtained in the CPC-PR under different lighting conditions and photocatalyst concentration. B) Evaluation of the term $\alpha_2.e^a$ along the CPC-PR radius.

The reaction rates in the reactor, experimental and predicted by the CFD model, are shown in **Figure III.24**, compared for the absorbed energy resulting from the modelling for each reaction. It can be observed that at higher values of TiO_2 concentration, the differences between the use of an averaged VREA value and the result of the resolution of the equations in each cell of the reactor, becomes more important. Again, the computational model has been able to accurately predict the experimental result.

Once the CPC-PR was evaluated under artificial light, the last section of this research is focused in the evaluation of the CFD capabilities for the modelling of natural sunlight irradiation.

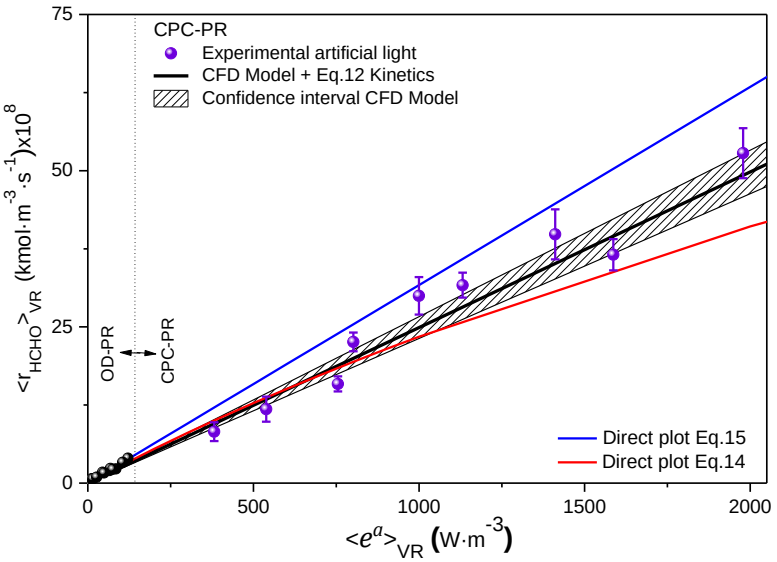


Figure III.24. Comparison of experimental reaction rates of formaldehyde formation, obtained in the CPC-PR and predicted by the CFD model, for different absorbed energy conditions.

III.5. Compound Parabolic Collector Photoreactor: sunlight.

Evaluation of the *Solar Calculator* tool

Ansys Fluent, allows the direct coupling between the *Solar Calculator* module and the resolution of the radiation transport by the *discrete ordinate method* (DOM). As the result directly offered by the calculator is the total incident radiation in the whole spectrum, the values of UV-A range have to be included manually as the radiant flux in the collection area. The solar position vector obtained can be directly coupled as the direction of the incident radiation. This coupling is very useful in modelling, the solar vector is one of the parameters that most influences the incident solar radiation since, depending on the angle of the radiation on the surface of the collector, the radiation will be higher or lower, being maximum when the vector is perpendicular (the Sun is in the zenith position).

Using the *Ansys Fluent Solar Calculator* tool, several simulations were performed for the CPC-PR located at the facilities of the Technological Support Centre at the Rey Juan Carlos University (Latitude 40.33 ° North, Longitude 3.86 ° West). In this simulations, the *Fair Weather Conditions* method has been used. In addition, it is possible to include the orientation of the CPC-PR relative to the Earth surface through the orientation of the mesh. To maximize the average annual efficiency of the collector based on the variation of the zenith angle, the CPC should be oriented towards the equator with an angle equivalent to the local latitude, in this case, 40º. This effect can be adequately reproduced (see **Figure III.25**).

This figure shows the result of the UV radiation incident on the CPC-PR when the surface of the collection area is oriented horizontally, vertically and angled 40° from to Earth

surface, the 15th of June, at 2:15 p.m. and the 15th of December at 1:13 p.m. These hours have been selected as the sun is in its higher elevation or minimum zenith angle (solar noon). It can be seen that near the summer solstice, the horizontal position would maximize the incident radiation, with a radiation flux through the collection area of 44.9 $W \cdot m^{-2}$. An average of 118 $W \cdot m^{-2}$ is concentrated inside the reactor in this horizontal position, decreasing to 115 $W \cdot m^{-2}$ when the reactor is angled 40° from the horizontal, and to only 41.9 $W \cdot m^{-2}$ if the CPC is placed vertically. The opposite effect occurs near the winter solstice. The CPC-PR oriented vertically, would maximize the incident radiation. In this case, the UV irradiance is slightly lower (42.5 $W \cdot m^{-2}$), resulting in values in the reactor of 107.5 $W \cdot m^{-2}$, 105 $W \cdot m^{-2}$ and 61.5 $W \cdot m^{-2}$, if the CPC is placed vertically, at 40°, and horizontal, respectively. As expected, the inclination of 40° would allow a more constant irradiance in the reactor throughout the year.

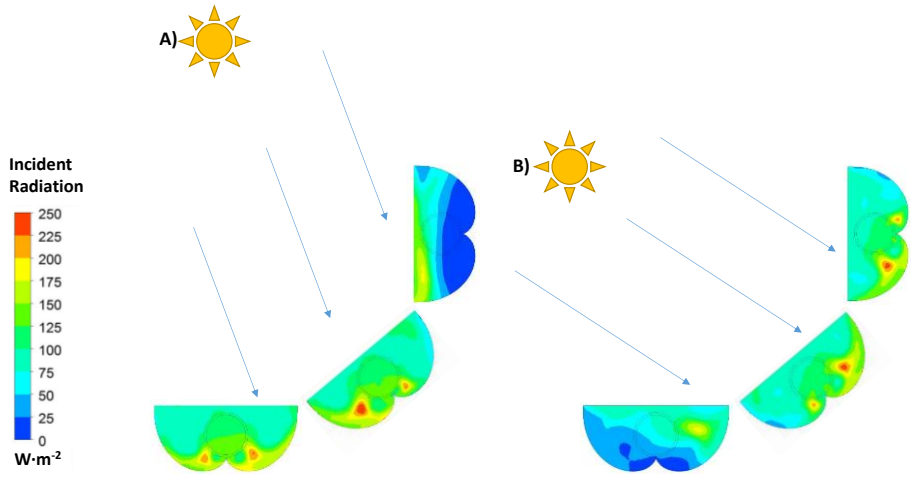


Figure III.25. Solar UV irradiation over the central plane of the CPC-PR south-facing with different inclinations A) 14:15 h, June 15 B) 13:15 h, December 15.

On the other hand, simulations were done by varying the time of day with the CPC-PR facing south towards the equator and with an inclination angle of 40 °. **Figure III.26** shows the result of the position of the sun along the 15th of June and its incidence on the CPC-PR.

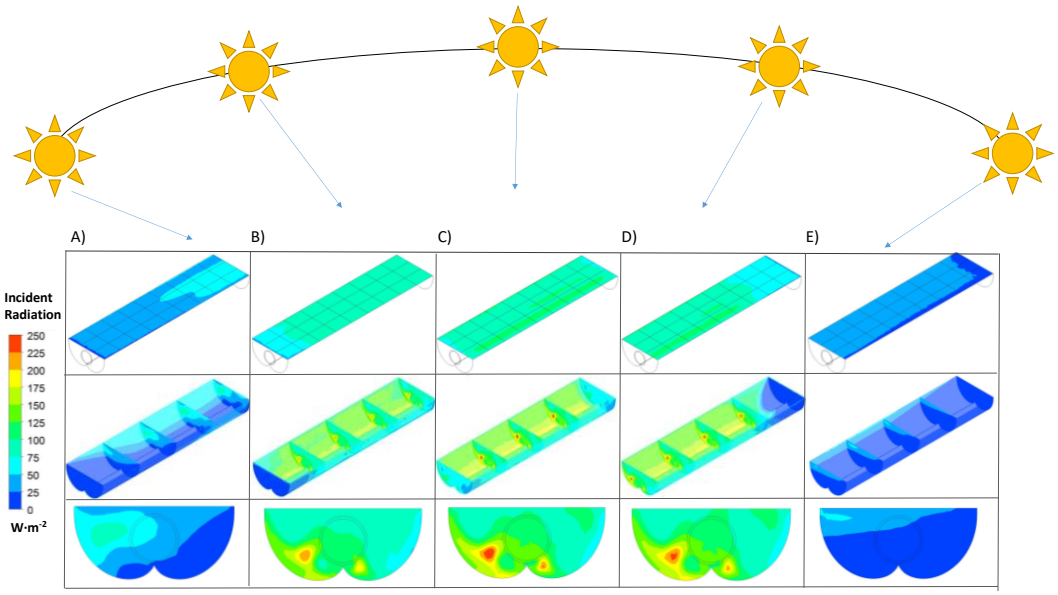


Figure III.26. UVA incident radiation in the CPC-PR, the 15th of June at different hours of the day: A) 8:00, B) 12:00, C) 14:15, D) 17:00 E) 19:00h.

At 8:00 am, when the sun rises in the East, the radiation is incident in the left side of the CPC-PR. As the day goes on, the maximum incidence moves closer to the centre of the collector, which is reached in the solar noon, and as the sun moves westward, radiation is incident in the right side of the CPC-PR. The values obtained from the averaged incident radiation in the CPC-PR angled 40º were very similar between the day of June and December because the results were compared in the solar noon, but the accumulated irradiance throughout the day would drop by almost half in winter, since the hours of solar illumination are less (data not shown).

Although the qualitative variation of solar irradiation as a function of latitude and date is well known, the main conclusion of this study is the possibility of making quantitative predictions of its value and especially of the incidence direction with the purpose of coupling the boundary condition required for the radiation transport used in modelling of the solar reactor.

Photocatalytic activity

The simulations of the reactions have been carried out in two different ways: i) using the experimental value of solar incident radiation, measured with a spectroradiometer, and introduced into the model together with the position of the solar vector resulting from the *Solar Calculator*; and ii) using the incident solar radiation calculated with the *Fair Weather Conditions* method together with the position of the solar vector. In each case, the emission contribution of each band of the model has been calculated. The incident UV radiation calculated from the *Fair Weather Conditions* was very accurately in predict the degradation obtained with a clear sky, as it can be seen in **Figure III.27**, represented by dash lines. The experimental measurement performed on November 3 resulted in incident radiation

values of 35.1 W·m^{-2} averaged between 12:30 p.m. and 1:30 p.m., and 31.9 W·m^{-2} between 14: 30 and 15:30 h. The *Fair Weather Conditions* method predicts a higher radiation of 44.0 W·m^{-2} and 42.7 W·m^{-2} at 1:00 p.m. and 3:00 p.m. respectively, being more accurate in the prediction. At the hours of the day when the reactions were carried out, the radiation is maximum and the sun is at the minimum zenith angle, therefore the effect of including the position of the incident radiation through the solar vector is quite low (**Figure III.27**, dotted lines).

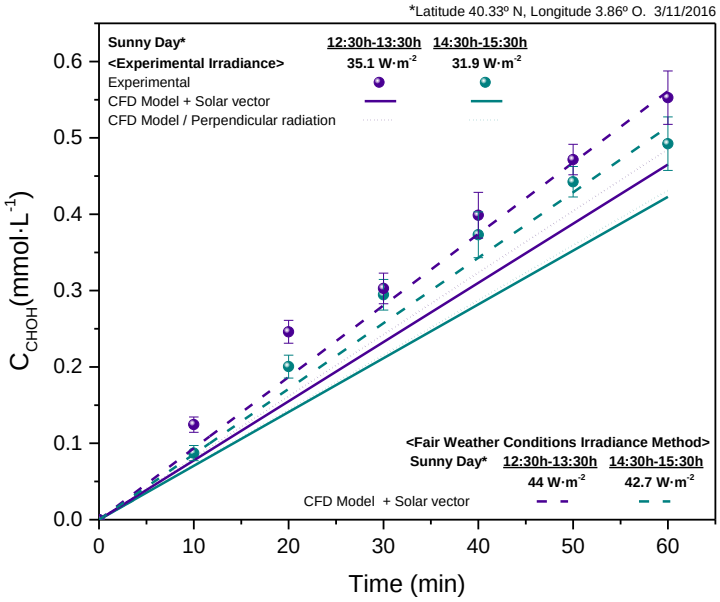


Figure III.27. Experimental results and prediction of the CFD model with the kinetic model for low irradiance using the solar incident radiation value calculated with the *Fair Weather Conditions* method and measured experimentally for a sunny day.

However, when reactions are performed on cloudy days, the modelling of the photocatalytic reaction is more complex. During the reaction time, the incident radiation has not been constant due to cloudiness, resulting in nonlinear degradations versus reaction time **(Figure III.28)**. The results of the *Fair Weather Conditions* method clearly overestimate the incident radiation by not taking into account climatological factors. With the cloudy sky, the results in the simulations done using the experimental measurement of radiation averaged during the reaction time, have been closer to the experimental value, and can be considered satisfactory. However, to make more accurate predictions, a non-stationary simulation would be necessary in which the incident radiation is updated as a function of time. The cloudiness factor which would reproduce the experimentally measured mean incident radiation value should be set at 0.7 for the *Fair Weather Conditions* method to reproduce satisfactorily the final concentration. On the other hand, the establishment of the value of diffuse fraction corresponding to the cloudiness has been less critical than expected. Precisely because of the design and orientation of the CPC, made with the aim of also taking advantage of diffuse radiation, increasing the diffuse

fraction of 7% estimated by the *Fair Weather Conditions*, to 100%, hardly modifies the incident radiation in the interior, resulting in very similar photocatalytic activities.

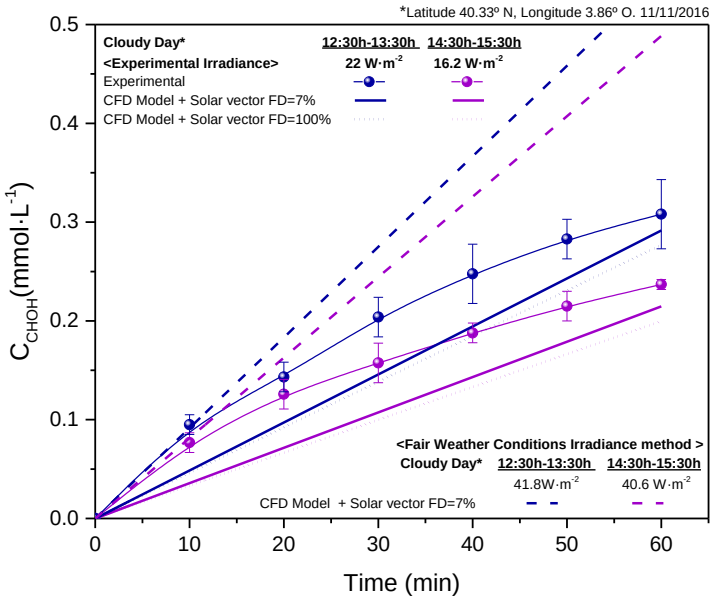


Figure III.28. Experimental results and prediction of the CFD model with the kinetic model for low irradiance using the solar incident radiation value calculated with the *Fair Weather Conditions* method and measured experimentally for a cloudy day.

Finally, **Figure III.29** includes for comparison the experimental reaction rates and the CFD model results for the CPC-PR, together with those obtained in the previously studied reactors. The similarity in the catalytic activity of CPC-PR and the A-PR could be attributed to the similarity of the optical distance present in both reactors. The A-PR, with an optical pass of 1 cm, and the CPC-PR with a radius of 1.3 cm, lead to radiation profiles inside without strong absorption profiles and absorption local values lower than 1000 $W \cdot m^{-2}$. In contrast, the high absorption gradients produced in the T-PR, illuminated by LED technology, causes a non-linear dependence of the reaction rate with the absorbed energy, and despite working in similar conditions of average absorbed energy, the less homogeneous distribution of the absorption results in a lower photoactivity.

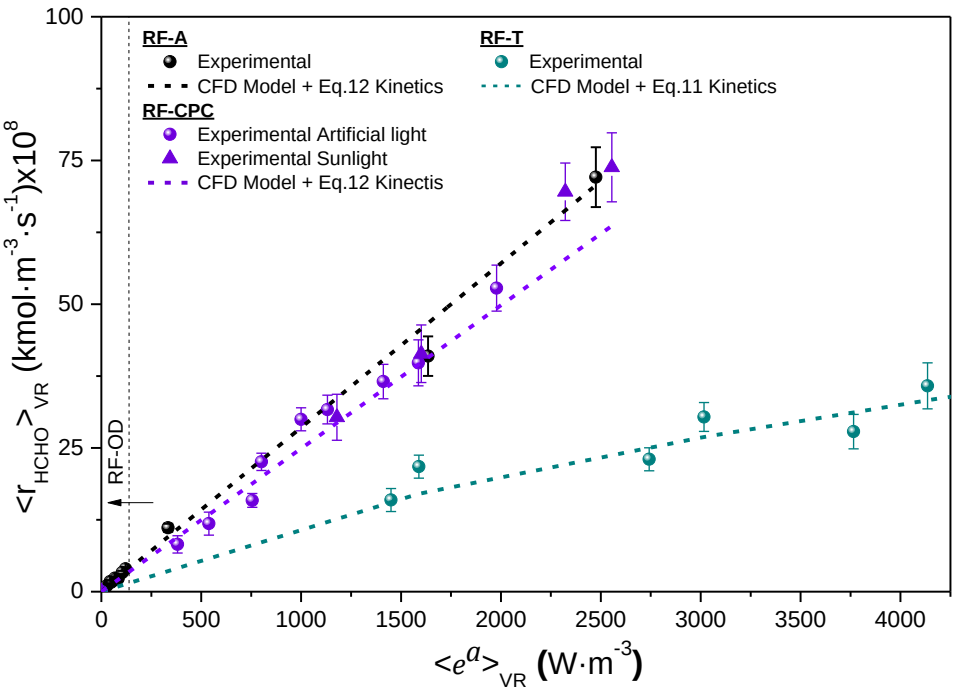


Figure III.29. Comparison of experimental reaction rates of formaldehyde formation, and predicted by the CFD model, for different absorbed energy conditions, in the A-PR, T-PR and CPC-PR.

In **Figure III.30** the experimental reaction rates obtained in all reactors are compared with those obtained by modelling. The proximity of the values to the diagonal represents the error of the simulation. The value of Normalized Root Mean Square Error (NMRSE) has been calculated to quantify the deviation of the model. NMRSE represents the standard deviation of the differences between the predicted values and the experimental values, normalized between the average of the experimental values. The calculated NMRSE for the predicted results in three different reactors has resulted in 13.2%. This value would be reduced to 11.3% if the reactions with sunlight are not taken into account, with greater error, probably due to the difficulty of a correct measurement of solar UV radiation.

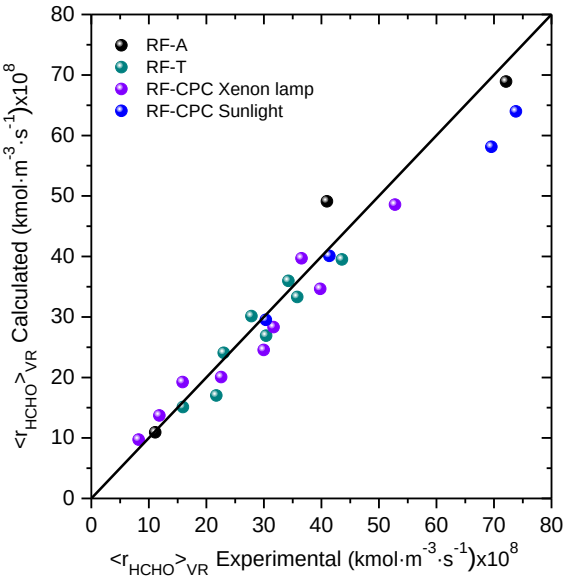


Figure III.30. Predicted versus experimental reaction rates for all the studied reactors.

Based on **Figure III.30**, it can be said that the developed model can be successfully apply to the prediction of the performance of different type of photocatalytic reactors with different geometry, light source and fluid dynamics. This constitute a promising tool for the modelling of photocatalytic reactors illuminated with solar or artificial light and represent a significant advance towards the commercial application of this technology at large scale.

IV. CONCLUSIONS

From the results obtained in the present investigation on the CFD modelling of photocatalytic reactors based on intrinsic kinetic parameters obtained in an optically differential reactor, the following conclusions can be drawn:

1. Computational modelling allows solving all the equations that govern the photocatalytic process, which makes it a very useful tool in the analysis of reactor operation, and potentially in the design and scaling-up process. The developed model is able to integrate the velocity field, radiation transport with light scattering and absorbing media, species mass transport and photoreaction rate, in recirculating reactors.

2. The mechanistic kinetic model developed for the photocatalytic oxidation of methanol is able to successfully reproduce the explicit effect of energy absorption on the reaction rate. The determination of the kinetic parameters has to be based on kinetic experiments under controlled conditions in which homogeneous absorbed energy throughout the reactor volume can be considered. This intrinsic

model has been successfully applied to the predictive simulation of three different reactors showing a global NRMSE below 14%.

3. To consider optically differential conditions with optical thickness below 0.25, the values of absorbed energy have been found to be lower than 150 $W \cdot m^{-3}$. Under these conditions and with methanol in excess, the reaction rate of formaldehyde formation follows a complex dependence with the absorbed energy that can be simplified to a linear dependence for low irradiation conditions, whereas. The intrinsic kinetic parameters were obtained for both kinetic expressions, being the first time that this criterion is applied in slurry reactors, and it is combined with the CFD modelling.

4. The resolution of the fluid dynamics allowed the determination of the existence of dead and recirculation zones in the annular reactor. It was found that the inlet and outlet tube inclination should be rigorously included in the model, since it has a great impact on the flow field. The velocity field has been satisfactorily validated by obtaining the experimental residence time distribution curve by injection of a tracer. By comparing the resolution of the analytical expression for the calculation of the radial velocity profile in the other reactors, it was determined that in the tubular reactor the fully developed flow is not reached due to its short length, as it is practically reached in the CPC-PR.

5. The model has been proved adequate in reactors with very different lighting sources, reaffirming the usefulness of CFD tools by allowing the rigorous resolution of the radiative transfer equation. The emission of the main UV lamps used in photocatalysis has been properly reproduced: a diffuse tubular lamp, LED devices with angular emission, and a compound parabolic solar collector, with parallel emission. The calculation of the radiation incident on each reactor has allowed to identify that the reactor illuminated by LEDs reaches values of radiation much higher than the other reactors studied, and that the effect of the reflection, besides increasing the radiation in the reactor, improves the homogeneity of the radiation, which must be taken into account in reactors illuminated by LEDs. The modelling of non-monochromatic sources, such as the xenon lamp case, or the solar spectrum, should be done by establishing different ranges in the UV of emission and TiO_2 absorption. The radiation results show how the CPC reflects the radiation mainly towards the central part of the reactor tube, both for direct emission and for emission angled 45 degrees, in accordance with the theoretical behaviour and the results of previous simulations. The knowledge of the irradiance distribution inside the reactor has allowed a correct prediction of the reaction rates obtained in the photocatalytic processes.

6. For the simulation of photocatalytic processes, it is essential to include accurate values for the optical properties of the catalyst, such as the absorption and dispersion coefficients and the phase function. This allows establishing the optimum catalyst concentration for the operation in each reactor, and the

knowledge of the absorbed energy absorbed in each reaction. The optimum amount of catalyst was lower for reactors with higher optical pitch, optimum values of 0.2 $g \cdot L^{-1}$and 0.25 $g \cdot L^{-1}$ TiO_2 were obtained for the A-PR and the CPC-PR, with a similar optical path of 1 and 1.13 cm respectively. For the T-PR, with an optical path of 2.5 cm, the optimum amount of catalyst resulted in 0.1 $g \cdot L^{-1}$. The reactor size difference results in similar optical density values for the optimum catalyst conditions (between 11 and 16.3 in all three reactors), and in line with previous publications of optimum values for photocatalytic operation.

7. The kinetic dependence of the A-PR and the CPC-PR on the energy absorbed by the catalyst follows a linear behaviour, leading to very similar reaction rates in both reactors. The smoother radial absorption profiles support the use of the kinetic expression for the limiting case of low absorption, used for the simulation of these reactors. However, in the T-PR, illuminated by high intensity LEDs, the increase in the average volumetric rate of energy absorption does not imply a proportional increase in the methanol degradation rate values. The high absorption values present in different points of the T-PR radius, led to use for the modelling of the photocatalytic reaction of the general expression of the kinetic model.

8. The simulation of the photocatalytic activity in the different reactors studied led to a very good prediction in all reactors, validated with experimental results in different conditions of catalyst concentrations and lighting intensities, confirming the validity of the kinetic expressions and the obtained parameters. For similar values of absorbed energy, the reaction rates obtained are lower as the radiation absorption gradient in the reactor increases. This factor should be very considered in scaling-up steps, and in general, high optical paths should be avoided, a situation that can be studied in a simple and efficient way through the use of numerical simulation tools. This fact emphasizes the importance of the use of local absorbed energy values at each reactor position, rather than the use of reactor averaged values.

9. Finally, the *solar calculator* has proved to be a very interesting tool in the modelling of solar reactors. This is due to its capacity to be integrated into the radiation transport model, allowing the calculation of the solar radiation that would reach the reactor, through the calculation of the solar vector, as a function of the latitude, longitude, time zone, date and weather conditions indicated by the user. The possibility of orienting the model mesh has allowed to reproduce the 40º inclination of the CPC-PR and its south-facing, to maximize the average of annual incident radiation, effect validated numerically by the realized simulations.

10. The simulations results allowed to demonstrate that the greater activity obtained in conditions of natural sunlight in comparison to the use of the solar simulator is mainly due to the greater contribution of the solar spectrum in the band between 320 and 350 nm, where the absorption of TiO_2 is higher. The *Fair Weather Conditions* method has been very successful in predicting the incident energy on a

completely sunny day. However, for cloudy days, this method logically overestimates the photocatalytic activity, being necessary the estimation of the cloudiness factor and resulting in a more approximate prediction when using experimental values averaged during the reaction time.

In summary, it can be concluded that the proposed methodology for the modelling of photocatalytic reactors in suspension has been very successful in the prediction of very different photocatalytic reactors, with errors below 14%. The success of validations when comparing experimental results and model predictions in different reactors, confirms not only the scientific context of the model, but also its usefulness in engineering applications for the design and optimization of photocatalytic reactors on a large scale, contributing to overcome some of the limitations that prevent the commercial development of this technology.

CAPÍTULO 1.
RESUMEN

1. RESUMEN

La fotocatálisis heterogénea es uno de los procesos fotoquímicos que más interés despierta hoy en día para el tratamiento de efluentes debido a la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía.

La fotocatálisis se incluye dentro de las llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs), tecnologías que tienen en común la producción de radicales hidroxilo (·OH). Dentro de las TAOs, la fotocatálisis heterogénea presenta la ventaja de que las condiciones de operación en las que se realiza son ventajosas: permite trabajar a temperatura y presión ambiente, con oxígeno del aire como agente oxidante, y con óxido de titanio como catalizador, material de bajo coste y alta estabilidad química.

El modelado de los reactores fotocatalíticos es complejo, debido a que además de requerir la solución de las ecuaciones de conservación de materia para la mezcla reactiva, de la cantidad de movimiento, y de la energía térmica, como en los reactores convencionales, debe resolverse además la ecuación de transferencia radiativa (RTE) en las fases fluidas y a través de los límites físicos del flujo, así como su participación en la reacción fotocatalítica. La presente Tesis Doctoral describe un nuevo procedimiento para la modelización global de los reactores fotocatalíticos considerando todos los fenómenos que intervienen en el proceso: i) la mecánica de fluidos, ii) la transferencia de radiación, iii) el transporte de masa, y iv) la reacción química. El aspecto más innovador está en la utilización de parámetros cinéticos intrínsecos obtenidos experimentalmente en un reactor ópticamente diferencial, que se han utilizado en el modelado CFD de tres reactores en suspensión fotocatalíticos diferentes, que utilizan tecnologías de iluminación distintas (lámpara de mercurio fluorescente, de xenón y LED).

La primera parte de la investigación, se centró en la propuesta de un modelo cinético intrínseco para la oxidación fotocatalítica de metanol a formaldehido, reacción modelo utilizada en este estudio, y en la obtención experimental en un reactor fotocatalítico ópticamente diferencial (RF-OD) de los parámetros cinéticos necesarios para el modelado CFD. El modelo cinético propuesto, derivó en una expresión general para la formación de formaldehído, que puede simplificarse en casos limitantes de baja irradiación.

Una vez obtenida la información cinética necesaria, la investigación se centró en el modelado CFD, realizado con el paquete comercial *Ansys Workbench* v 14.5 (ANSYS Inc.), en concreto con la herramienta *Ansys Fluent*, basada en el método de volúmenes finitos. Este método está basado en dividir el espacio en un número de volúmenes de control que no se solapan entre sí (también conocido como celdas o elementos), en los que se resolverán las ecuaciones. La densidad de celdas realizadas en la geometría (mallado) debe proporcionar una solución independiente del número de elementos. Una vez realizada la malla del reactor, se estableció la estrategia de resolución.

El modelado CFD se resolvió en tres etapas. Se calculó en primer lugar la fluidodinámica, mediante las ecuaciones de Navier Stokes. En segundo lugar, se utilizó el Modelo de la Ordenada Discreta (*Discrete Ordinate Method*, DOM) para resolver la ecuación de transporte radiativo y estudiar la distribución de la radiación en el interior del reactor fotocatalítico, en ausencia de catalizador, y ante diferentes concentraciones de óxido de titanio. Las propiedades ópticas del óxido de titanio, incluyendo su absorción, la dispersión de la luz que ocasiona, y la función que define la forma de la dispersión, deben ser incluidas en el modelo. Esto permite establecer la concentración de catalizador óptima para la operación en cada reactor, y el conocimiento de la energía absorbida en cada reacción. Posteriormente, los campos de distribución de velocidades y radiación en el reactor, calculados en régimen estacionario, fueron utilizados para la resolución de la ecuación de conservación de la materia, incluyendo el transporte difusivo-convectivo de las especies y la reacción química de fotooxidación de metanol a formaldehído. Para ello es necesario utilizar la expresión cinética desarrollada y los parámetros cinéticos intrínsecos obtenidos en el reactor diferencial, obteniéndose la predicción de la actividad fotocatalítica del reactor.

Siguiendo este planteamiento, el primero de los reactores estudiado fue un reactor fotocatalítico anular (RF-A) iluminado por una lámpara tubular negra de UV-C, simulada como una superficie emisora difusa. Los ángulos de entrada y salida de inclinación (para favorecer la mezcla), fueron incluidos en el modelo, ya que tienen un gran impacto en el campo de flujo. La simulación de la fluidodinámica, de dificultad significativa por el elevado grado de mezcla del fluido, ha permitido identificar zonas muertas y de recirculación en el interior del reactor. El campo de velocidades ha sido satisfactoriamente validado mediante la obtención de la curva de tiempos de residencia experimental, comparando la inyección experimental de un trazador con la curva de tiempos de residencia obtenida del modelo. La resolución de la RTE, permitió conocer la distribución de la absorción en el interior del reactor. La radiación emitida fue validada comparando la radiación teórica en la pared externa del reactor con medidas experimentales.

Para este reactor se encontró que el aumento de la carga de catalizador aumenta de forma significativa la energía absorbida, hasta un valor de 0,2 $g \cdot L^{-1}$ de catalizador. Por encima de este valor la mejora en la absorción es muy pequeña, y no justifica el uso de una cantidad significativamente mayor de catalizador, estableciéndose ese valor de concentración de TiO_2 cómo óptimo. La simulación de la actividad fotocatalítica se llevó a cabo con la expresión general del modelo cinético, y el caso limitante de baja absorción. La expresión general no predijo adecuadamente la actividad en el reactor, sin embargo, los resultados experimentales obtenidos y las simulaciones utilizando el modelo cinético dado para baja absorción de energía, muestran una concordancia muy buena, con errores entre el 5% y el 10%. Estos valores pueden ser considerados más que aceptables, en el orden de magnitud del error experimental.

Una vez realizada satisfactoriamente la simulación del reactor anular, el siguiente paso en la investigación fue el modelado de diodos emisores de luz UV (*Light Emitting Diodes*, LEDs), cuya eficiencia ha aumentado exponencialmente en los últimos años, a la vez que ha descendido su precio. Sus numerosas ventajas frente a las lámparas tradicionales han atraído el interés de los investigadores y se han utilizado en el diseño de nuevos fotorreactores, sugiriendo que los LEDs serán el futuro de la iluminación en los reactores fotocatalíticos. La dificultad de los diseños basados en LEDs es recoger la cantidad máxima de luz desde la fuente y asegurar una adecuada distribución de la irradiación sobre el catalizador. Aunque se han realizado algunos estudios de modelado de dispositivos LEDs, no se han encontrado publicaciones en los que se utilice la resolución rigurosa de la RTE para el cálculo de la energía absorbida en dispersiones de TiO_2. El reactor tubular modelado en segundo lugar está iluminado por 36 LEDs UV con el máximo del espectro de emisión a 365 nm y un ángulo de emisión de 100º, localizados en un tubo de aluminio reflector, que rodea al reactor tubular, distribuidos en 4 columnas y 9 filas.

Se resolvió en primer lugar la fluidodinámica de la geometría tubular, que ha sido comparada con la resolución de la expresión analítica para el cálculo del perfil radial de velocidad en el interior de una tubería del mismo diámetro y régimen laminar, resultando en que la distancia del reactor es demasiado corta para alcanzar un flujo plenamente desarrollado en su interior. La simulación de la radiación se realizó para diferentes potencias de emisión de los LEDs, tras estudiar e incluir en el modelo, la disminución de la emisión del dispositivo LED por efecto la temperatura alcanzada durante el funcionamiento. El modelo de radiación, que incluye el efecto de la superficie reflectora, fue satisfactoriamente validado a través de mediciones experimentales realizadas en una serie de huecos localizados en la pared reflectora del reactor. En este reactor, para las potencias estudiadas, se alcanzan elevados valores de radiación incidente en el reactor, de hasta 500 $W \cdot m^{-2}$ frente a los 44 $W \cdot m^{-2}$ promedio que se alcanzaban en el interior de la geometría anular, debido a un valor superior en la emisión y a la presencia de la camisa de aluminio reflectora, que prácticamente aumenta 5 veces los valores de radiación incidente en el interior respecto a un caso sin reflector. La cantidad óptima de catalizador para este reactor se estableció en 0,1 $g \cdot L^{-1}$, según los resultados de absorción promediada proporcionados por el modelo. Este valor es la mitad del obtenido en el reactor anular, lo que se explica debido al mayor camino óptico de este reactor, que ocasiona que la densidad óptica calculada en las condiciones de operación establecidas como óptimas sea similar a la del reactor anular (13,8 frente a 11 calculado en el reactor anular), para la mitad de concentración de catalizador. La densidad óptica, calculada como el producto del coeficiente de extinción κ, suma del coeficiente de absorción y el de dispersión, por la concentración de catalizador óptima, resultó además en concordancia con valores previamente publicados para la operación óptima de reactores fotocatalíticos.

La actividad fotocatalítica se ha evaluado utilizando distintas concentraciones de catalizador y diferentes intensidades de emisión de los dispositivos LEDs. En este reactor,

un aumento en la velocidad volumétrica de absorción de energía promedia (*Volumetric Rate of Energy Absorption*, VREA, e^a no conlleva un aumento proporcional en los valores de velocidad de formación de formaldehido, que junto con los elevados valores de e^a calculados en diferentes puntos del radio de este reactor, llevaron a la utilización para el modelado de la reacción fotocatalítica de la expresión general del modelo cinético, de dependencia compleja frente a la energía absorbida, que ha resultado muy acertado en la predicción de la formación de formaldehido en este reactor.

Habiendo confirmado la validez del modelo propuesto para predecir el comportamiento de dos reactores tan diferentes, iluminados bajo fuentes de luz artificiales, la siguiente etapa en la investigación abordó el estudio de un reactor fotocatalítico tubular acoplado con un colector cilíndrico parabólico compuesto (RF-CPC) iluminado mediante una lámpara que simula el espectro solar, y en condiciones reales de iluminación mediante luz solar natural. Aunque se han encontrado en bibliografía diferentes estudios enfocados a la utilización de las herramientas CFD para el modelado de colectores solares, la mayoría de los estudio están enfocados a reactores de placa plana con fines térmicos. Para aplicaciones fotocatalíticas, no se han encontrado trabajos de modelado completo de colectores parabólicos mediante CFD que integren el modelado cinético.

La fluidodinámica del RF-CPC se ha simulado utilizando el modelo turbulento *k-ε*. Pese a no alcanzarse el flujo turbulento completamente desarrollado en la salida del reactor, la mayor longitud de este reactor (0,39m), ocasiona que la diferencia del perfil obtenido y el calculado teórico para flujo desarrollado sean mínimas. En primer lugar, se realizó un estudio del funcionamiento de RF-CPC utilizando un simulador solar basado en una lámpara de xenón como fuente de radiación. A diferencia de la lámpara tubular fluorescente o los emisores LEDs, que emiten radiación en un estrecho intervalo espectral en torno a los 365 nm, la lámpara de xenón tiene un espectro de emisión amplio. Por ese motivo, se ha modelado la emisión para tres intervalos de longitud de onda diferentes dentro del UV, y de la misma manera, las propiedades de absorción del TiO_2 se han establecido para cada intervalo. Se han estudiado tres intensidades de radiación UV diferentes.

Los resultados de radiación muestran como el CPC refleja la radiación principalmente hacia la parte central del tubo cilíndrico que constituye el reactor, tanto para una emisión directa como en el caso en que la emisión se realice desde un ángulo de 45 grados, en consonancia con el comportamiento teórico. El valor de absorción óptimo en este reactor se alcanza para 0,25 $g \cdot L^{-1}$, muy próximo al resultante en el RF-A, que con una irradiancia y un camino óptico similar, condujo a establecer un valor óptimo de 0,2 $g \cdot L^{-1}$. El comportamiento cinético de este reactor frente a la energía absorbida por el catalizador, en las condiciones estudiadas sigue un comportamiento lineal, obteniéndose velocidades de reacción muy similares a las del RF-A. Por este motivo, y apoyado por el hecho de que los valores de e^a a lo largo del radio del reactor son en su mayoría muy reducidos, las simulaciones se han realizado para este reactor con el modelo cinético en su versión para

baja irradiación. Los resultados de la predicción del rendimiento son nuevamente bastante acertados.

En la última parte de la investigación, debido a que el principal atractivo de la fotocatálisis es la posibilidad de ser llevada a cabo mediante el uso de la luz solar, aprovechando sus ventajas medioambientales y económicas, se ha utilizado la herramienta *Calculadora Solar* de *Ansys Fluent* para el modelado de la radiación solar incidente en el RF-CPC. Esta herramienta permite la predicción de la posición del sol (vector solar) y de la radiación solar incidente sobre la superficie de la Tierra, en función de la latitud, longitud, el huso horario y la fecha. Esta herramienta es especialmente interesante por la posibilidad de ser integrada dentro del modelo de ordenadas discretas, permitiendo su integración en el modelado CFD completo. La posibilidad de orientar el mallado ha permitido calcular la radiación que incidiría a diferentes horas del día según la posición del sol, y la orientación del CPC, para el RF-CPC localizado en la localidad de Móstoles.

La formación de formaldehido ha sido predicha y comparada con resultados experimentales utilizando el método de *Condiciones Favorables*, para el cálculo de la radiación solar incidente, seleccionado por aplicar una atenuación significativa de la irradiancia solar, representativa de las condiciones atmosféricas habituales, y utilizando el vector solar calculado y medidas experimentales *in-situ* de la radiación solar. Mediante estas simulaciones fue posible comprobar en primer lugar que para una emisión similar entre el simulador solar y los valores de radiación solar natural, la actividad fotocatalítica obtenida es mayor en condiciones de iluminación natural, debido principalmente a la mayor contribución del espectro solar en la banda entre 320 y 350 nm, donde la absorción de TiO_2 es más elevada.

El modelo *Condiciones Favorables* ha resultado muy acertado en la predicción de la energía incidente en un día completamente soleado. La actividad fotocatalítica predicha usando este modelo, y la resultante de usar los valores de irradiancia medidos experimentalmente, pueden considerarse predicciones acertadas. Sin embargo, para días nublados, el modelo *Condiciones Favorables* claramente sobreestima la actividad fotocatalítica, resultando una predicción más aproximada cuando se utilizan valores experimentales promediados durante el tiempo de reacción, efecto obviamente variable debido a la nubosidad. Aunque deben realizarse estudios experimentales más representativos a lo largo de diferentes estaciones del año, la herramienta *Calculadora Solar* ha resultado muy prometedora.

Como conclusión final, aunque deben realizarse esfuerzos para optimizar el modelo propuesto, puede concluirse que la metodología propuesta para el modelado de reactores fotocatalíticos en suspensión, ha resultado muy acertada en la predicción de 3 reactores fotocatalíticos muy diferentes. En todos los casos, el modelo predice la actividad fotocatalítica con errores inferiores al 14%. El éxito de las validaciones al confrontar los resultados experimentales y las predicciones del modelo en reactores diferentes, confirma no sólo el contexto científico del modelo, también su utilidad en aplicaciones de ingeniería, el diseño y la optimización de reactores fotocatalíticos a gran escala y

contribuye a superar algunas de las limitaciones que impiden el desarrollo comercial de esta tecnología.

CAPÍTULO 2.
INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatálisis heterogénea es uno de los procesos fotoquímicos que más interés despierta hoy en día para el tratamiento de efluentes con contaminantes cuya eliminación no puede llevarse a cabo mediante las tecnologías de tratamientos de agua convencionales. Se basa en la absorción de energía radiante (visible o UV) por parte de un catalizador, habitualmente un material semiconductor, que acelera la velocidad de la reacción. El principal interés de la fotocatálisis radica en ser ejemplo de tecnología sostenible debido a la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía.

La fotocatálisis se incluye dentro de las llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs), tecnologías que tienen en común la producción de radicales hidroxilo (·OH), capaces de oxidar la mayor parte de los contaminantes por su elevada reactividad y baja selectividad [1]. El potencial del radical hidroxilo es mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales como el ozono, el peróxido de hidrógeno o el cloro [2]. Dentro de las TAOs, la fotocatálisis heterogénea presenta la ventaja de que las condiciones de operación en las que se realiza son ventajosas: permite trabajar a temperatura y presión ambiente, con oxígeno del aire como agente oxidante, el mantenimiento requerido es sencillo, y necesita tiempos de contacto cortos. Otro de sus atractivos es que el óxido de titanio, tiene un bajo coste y una alta estabilidad química [3,4].

La fotocatálisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales no son eficientes o son complejos o costosos. Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatálisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 $g \cdot L^{-1}$ (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución) [5], donde otros procesos de oxidación avanzada como el uso de agentes oxidantes fuertes (ozono o peróxido de hidrógeno) dan mejores resultados. En general se utiliza en el tratamiento de contaminantes no biodegradables, puesto que los tratamientos biológicos son en general más económicos. La escasa selectividad del proceso fotocatálico, una de las principales ventajas de la fotocatálisis, permite que se puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables presentes en una mezcla compleja de compuestos orgánicos [5].

El campo de la fotocatálisis abarca numerosas aplicaciones además del tratamiento del agua, como son el tratamiento de la contaminación de aire, suelo, y otras aplicaciones en el campo de la calidad ambiental, como superficies autolimpiables, química verde, producción limpia de energía y combustibles alternativos, envasado de alimentos y aplicaciones biomédicas y médicas [6]. En el caso de la depuración de aguas, el espectro

de contaminantes que son susceptibles de eliminación mediante procesos fotocatalíticos es muy amplio, incluyendo diferentes familias de colorantes, pesticidas, herbicidas, insecticidas, productos farmacéuticos, incluyendo antibióticos y hormonas, cosméticos, compuestos fenólicos, compuestos clorados, componentes de olor y sabor, metales, toxinas y más [7].

2.1.1. Fundamentos

El término fotocatálisis describe un proceso en el cual la luz es utilizada para activar un catalizador, que modifica la velocidad de reacción de un producto químico sin sufrir cambios al finalizar el proceso, no existiendo actividad catalítica en ausencia de radiación. La diferencia que existe entre la fotocatálisis y la catálisis está en el modo de activación del catalizador, ya que la activación fotónica en los procesos fotocatalíticos sustituye la activación térmica del catalizador que tiene lugar en la catálisis convencional, constituyendo el paso limitante del proceso la iluminación del material.

Las reacciones fotocatalíticas pueden tener lugar de forma homogénea o heterogéneamente, pero el estudio de la fotocatálisis heterogénea ha sido mucho más intensivo debido a su potencial uso en una variedad de aplicaciones. En la fotocatálisis heterogénea, el material responsable de la absorción de la radiación suele ser un sólido semiconductor que se encuentra en contacto con un líquido o fase gaseosa y en cuya superficie tienen lugar las reacciones químicas.

Las características electrónicas de conductores, semiconductores y aislantes pueden describirse de acuerdo con la teoría de bandas. Debido al gran número de átomos que interactúan en un material sólido, los niveles de energía correspondientes están tan estrechamente espaciados que forman bandas. Cada banda tiene una energía diferente, y los electrones llenan estas bandas de la energía más baja a la más alta, de manera similar a la forma en que los electrones ocupan los orbitales en un solo átomo.

La banda llena de electrones que presenta una energía potencial más alta, análoga al orbital molecular más alto ocupado en una molécula (HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*), se llama la *banda de valencia* (VB). La banda desocupada de menor energía potencial, que es análoga al orbital molecular desocupado más bajo en una molécula (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), se denomina banda de conducción (CB). El ancho de la banda de energías prohibidas o *"band gap"* (E_g) es la diferencia de energía entre los límites energéticos de la banda de valencia y la banda de conducción. El llenado de las bandas en un sólido y su valor de E_g determinan si es un conductor, un semiconductor o un aislante. En un material aislante, no hay posibilidad de flujo de electrones, porque la banda de valencia está completamente llena de electrones y la banda de conducción está demasiado lejos en energía para que los electrones puedan acceder. En conductores como los metales la banda de valencia se superpone a la banda de conducción. Así, los electrones pueden acceder a áreas vacías de la banda de valencia y moverse a través de todos los

átomos que componen el sólido. Finalmente un semiconductor es un caso especial en el que el "*band gap*" es suficientemente pequeño (generalmente menos de 4 eV) como para ser activado por el calor o la luz, estímulos que promueven electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

El proceso fotocatalítico comienza cuando el semiconductor es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la del "*band gap*" ($h\upsilon \geq E_g$) y se generan un par de cargas electrón-hueco (e^-/h^+) de signos opuestos. Las cargas e^-/h^+ generadas pueden migrar a la superficie del semiconductor. El electrón en la interfase puede ser transferido a una molécula aceptora u oxidante, de forma que en la banda de conducción el electrón excitado produce la semirreacción de reducción. Por otra parte la transferencia de un electrón desde una molécula reductora para rellenar un hueco de la banda de valencia hace que tenga lugar conduce a la semirreacción de oxidación, que potencialmente generará los radicales hidroxilo u otras especies radicalarias consideradas habitualmente como responsables de la actividad fotocatalítica. Estas reacciones simultáneas de oxidación y reducción tienen lugar en la superficie del catalizador, interfase del sólido excitado y el fluido (líquido o gas) [8]. En este proceso, para que el fotocatalizador sea eficiente, los procesos de transferencia electrónica deben competir de manera efectiva con la recombinación electrón-hueco, proceso que disipa en forma de calor la energía absorbida del fotón. Las cargas pueden recombinarse entre sí durante la etapa de difusión hacia la superficie a través del sólido (recombinación volumétrica), o en la superficie de la partícula (recombinación superficial). Es importante destacar que el sólido utilizado no presenta en sí mismo propiedades como catalizador, sino que esta característica de fotocatalizador se genera en presencia de energía radiante [8]. Estos conceptos se representan de forma esquemática en la **Figura 2.1**.

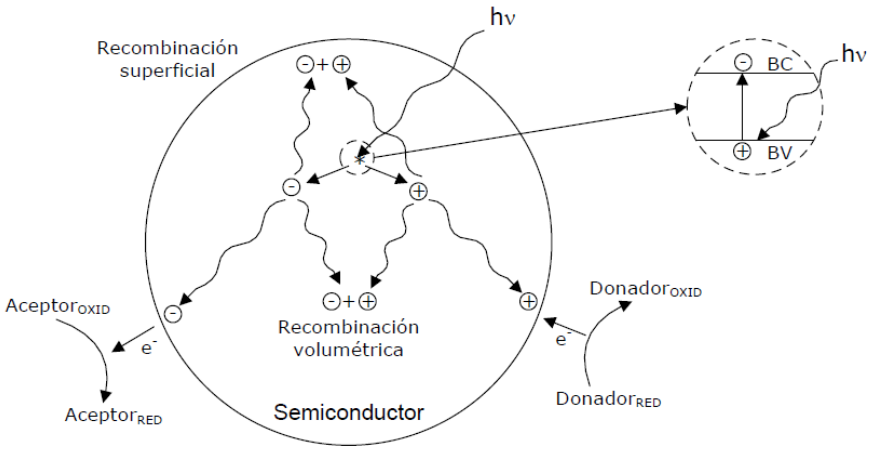


Figura 2.1. Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie del semiconductor y reacciones redox ocasionadas [9].

El mecanismo generalmente más aceptado para los procesos fotocatalíticos en disolución acuosa con óxidos semiconductores en presencia de oxígeno, considera que los huecos que llegan a la superficie del semiconductor son capturados por molecúlas de agua superficiales generando radicales hidroxilo ($^{\bullet}OH$) (reacción 2.1) [10]. En cuanto a los electrones fotogenerados que no sufren procesos de recombinación, reaccionan mayoritariamente con las moléculas de oxígeno adsorbidas generando otras especies oxigenadas reactivas (*Reactive Oxygen Species*, ROS) como los radicales superóxido ($^{\bullet}O_2^-$), reacción 2.2, y su forma protonada (reacción 2.3), que pueden conducir a la formación de peróxido de hidrógeno (reacción 2.5), y éste también, a la formación de más radicales hidroxilos (reacciones 2.6 y 2.7).

Tabla 2.1. Mecanismo de reacción de un semiconductor (SC) [10].

$SC\ (h^+) + H_2O_{ad} \rightarrow SC + {}^{\bullet}OH_{ad} + H^+$	(2.1)
$SC\ (e^-) + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}O_2$	(2.2)
$^{\bullet}O_2 + H^+ \rightarrow {}^{\bullet}HO_2$	(2.3)
$^{\bullet}O_2 + {}^{\bullet}HO_2 \rightarrow O_2 + HO_2$	(2.4)
$^{\bullet}HO_2 + e^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	(2.5)
$H_2O_2 + {}^{\bullet}HO_2 + \rightarrow H_2O + {}^{\bullet}OH + O_2$	(2.6)
$SC\ (e^-) + H_2O_2 \rightarrow SC + OH^- + {}^{\bullet}OH$	(2.7)

2.1.2. Dióxido de titanio

El semiconductor más habitualmente utilizado en los procesos de fotocatálisis heterogénea es el dióxido de titanio (TiO_2). Es un material no tóxico, químicamente muy estable frente a los procesos de corrosión y fotocorrosión, compatible con gran variedad de sustratos, barato y abundante, que se ha utilizado tradicionalmente como pigmento en la fabricación de pinturas. El uso del TiO_2 como fotocatalizador se basa en su estructura electrónica, con un valor de E_g de 3,0-3,2 eV, energía correspondiente a longitudes de onda en el intervalo de 414-388 nm [11]. Esto provoca que la degradación de compuestos orgánicos por fotocatálisis heterogénea esté muy limitada para longitudes de onda correspondientes a la región ultravioleta, de forma que sólo se puede aprovechar en torno a un 5% de la intensidad del espectro de luz solar que alcanza la Tierra[12].

Para ser capaces de catalizar la formación de radicales hidroxilo, los materiales usados en procesos fotocatalíticos, deben tener un potencial de reducción del hueco superior al del radical hidroxilo. El TiO_2 cumple este criterio puesto que tiene un potencial de reducción del hueco en la banda de valencia, de 2,9 V, mientras que el del radical hidroxilo es de 2,8 V, ambos a pH=0 [13]. Por otra parte, el electrón será capaz de reducir especies de potencial de reducción mayor. En el caso del TiO_2, el potencial de reducción del electrón es -0,3 V [13], por lo que puede utilizarse O_2 como aceptor final o bien otra especie reducible presente, como en el caso de los cationes metálicos [11]. En la **Figura 2.2** se

representan algunos de los semiconductores más estudiados, indicándose en el diagrama los potenciales normales de reducción de electrón y hueco en disolución acuosa a pH = 0, así como los valores de E_g, la separación energética entre las bandas de valencia y de conducción.

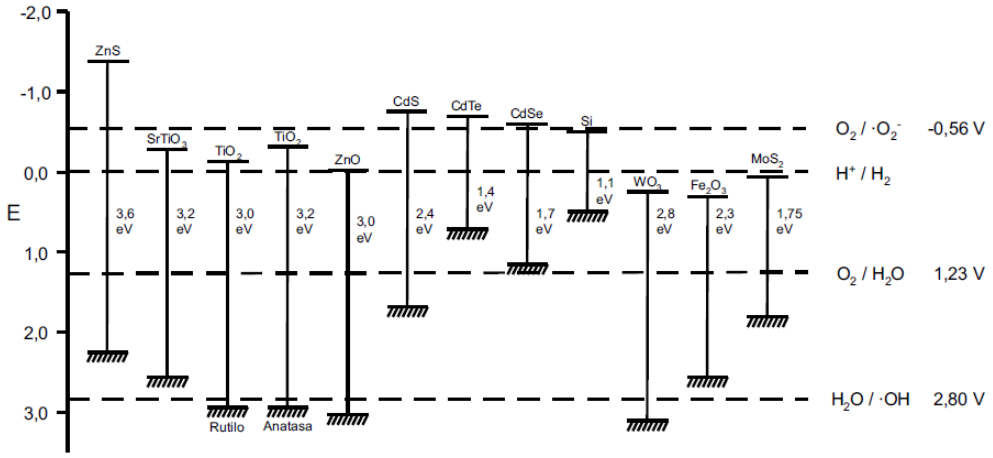


Figura 2.2. Potencial redox de los pares electrón-hueco en diferentes semiconductores[10].

En el caso de la utilización de los semiconductores en suspensión acuosa, los potenciales de oxidación y reducción de hueco y electrón están condicionados por el pH de la disolución. El pH disminuye 59 mV el valor del potencial por cada unidad de pH en la disolución [14–16], respecto a los valores de la **Figura 2.2**. Este desplazamiento de los potenciales hacia valores anódicos se produce también en los pares $H_2O/•OH$ y O_2/H_2O, por lo que a valores de pH superiores, además de la transferencia de carga a estas especies, se posibilita la formación de radicales superóxido.

Otro requisito de los materiales fotocatalíticos es que deben presentar una estabilidad suficiente en las condiciones de reacción. Los sulfuros metálicos no cumplen los requisitos necesarios de estabilidad, debido a fenómenos de fotocorrosión anódica [9]. Lo mismos ocurre con los óxidos de hierro polimórficos, que sufren fenómenos de corrosión catódica. El ZnO es una buena alternativa, pero presenta inconvenientes debido a su disolución superficial para formar especies de zinc en disolución y $Zn(OH)_2$ superficial que desactiva el fotocatalizador [9].

Por otra parte, la eficacia fotocatalítica de los semiconductores es muy dependiente de las propiedades másicas y superficiales del material, muy influidas por el método y los precursores usados en la preparación. La variable más importante es la fase cristalina que presenta. El TiO_2 puede encontrar cristalizado en las fases anatasa, rutilo y brukita, siendo las dos primeras las más habituales y de mayor interés en los procesos fotocatalíticos [5]. El material comercial Evonik P25 (antes Degussa P25), con diferencia el fotocatalizador más utilizado, está constituido por una proporción 3:1 entre las fases anatasa y rutilo [17]. Otros factores que afectan a la actividad fotocatalítica del TiO_2 además de la fase cristalina,

son el tamaño del cristal, los defectos superficiales, el área superficial específica o el tamaño de partícula [5].

En la actualidad, se están empleando nuevos métodos para producir fotocatalizadores activos que puedan absorber y hacer utilizables los espectros ultravioleta y visible, consiguiendo así ampliar el intervalo de longitudes de onda en las que se puede trabajar. Se han propuesto varios enfoques, entre ellos el dopado del dióxido de titanio con elementos metálicos y no metálicos, la sensibilización con colorantes o el acoplamiento de semiconductores [18–21]. Uno de los sistemas más prometedores es dopar el TiO_2 con aniones de nitrógeno, obteniendo N-TiO_2, un catalizador fotoactivo en un intervalo espectral más amplio que incluye parte del visible [8]. Otros esfuerzos recientes que se han realizado para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 incluyen la síntesis de TiO_2 mesoporoso, el uso de diferentes morfologías del TiO_2 a nivel nanométrico (nanopartículas, nanotubos, etc.), la reducción de la aglomeración en las nanopartículas de TiO_2, y los tratamientos de modificación de la superficie. También se están estudiando fuentes más baratas de síntesis de TiO_2, que reutilizan subproductos industriales [7].

2.1.3. Parámetros que afectan al proceso fotocatalítico

La eficiencia de los procesos fotocatalíticos está condicionada por numerosos parámetros físicos que hacen necesario realizar un análisis de optimización en cada aplicación específica. A continuación se indican los parámetros más relevantes:

- **Concentración de catalizador**

En principio la velocidad de reacción del proceso fotocatalítico es proporcional a la cantidad de sitios activos en el catalizador y por tanto a la concentración másica del material en la suspensión. Sin embargo, esta dependencia presenta un comportamiento de saturación una vez que se alcanza el valor máximo de absorción de radiación. Cualquiera que sea el tipo de fotorreactor utilizado, el diseño del mismo debe basarse en la determinación de esta curva para determinar la concentración óptima de catalizador correspondiente a la absorción máxima de los fotones incidentes [22].

- **Concentración de oxígeno**

Generalmente, los procesos fotocatalíticos suelen utilizar oxígeno del aire como aceptor de electrones, ya sea directamente en fase gas o disuelto en el agua. La disminución de la solubilidad del oxígeno en agua con el aumento de la temperatura es un efecto importante en aquellos reactores fotocatalíticos que puedan alcanzar temperaturas elevadas. En reactores en los que el oxígeno puede agotarse, por ejemplo reactores con gran caudal o reactores discontinuos estáticos, se recomienda utilizar sistemas adicionales de aireación para asegurar una concentración de oxígeno suficiente. Los flujos turbulentos aseguran que el oxígeno se disuelve eficazmente en la solución acuosa, aunque un caudal bajo maximiza el tiempo de residencia en el reactor [23].

- **Temperatura**

El efecto de la temperatura en la velocidad de reacción es complejo. Aunque su efecto sobre la etapa de activación es despreciable, ya que se trata de un proceso fotoactivado y no termoactivado, tiene una gran influencia sobre varios parámetros de las etapas físicas. En general se recomienda que la reacción tenga lugar a temperaturas moderadas. Esto es debido a que una baja temperatura (<20ºC) se favorece la adsorción del contaminante, aunque también la de los productos finales, que se convierten en inhibidores. Por el contrario, las altas temperaturas (>60ºC) son perjudiciales para la adsorción de los reactivos que puede convertirse en limitante y controlar la velocidad del proceso global [22]. Dentro de esos valores, en algunos procesos como en la desinfección, se ha encontrado que el aumento de la temperatura (de 25 a 55ºC), mejora la velocidad de eliminación [24], aunque esto tiene más que ver con aspectos microbiológicos y bioquímicos del proceso de inactivación de microorganismos que con el propio mecanismo fotocatalítico. Como se ha visto anteriormente, al aumentar la temperatura disminuye también la solubilidad del oxígeno en agua, por lo que es necesario asegurar la suficiente renovación de aire en el medio. Además, hay que tener en cuenta que algunas fuentes de emisión pueden experimentar con el aumento de temperatura un reducción de su potencia o un desplazamiento del espectro de emisión hacia longitudes de onda menos energéticas con lo que un control adecuado de la temperatura en el reactor se hace necesario para una correcta interpretación del proceso.

- **Efecto del pH**

El pH afecta a las propiedades superficiales del catalizador y por tanto a su capacidad de aglomeración, modificando los tamaños de partícula en suspensión y consecuentemente los procesos de absorción y dispersión de la luz incidente. El pH afecta también a la ionización tanto de la superficie del catalizador como de los compuestos orgánicos en disolución, modificando significativamente las interacciones electrostáticas que pueden intervenir en la etapa de adsorción. Por norma general, la eficacia del proceso es mayor a pH ligeramente ácido ($3 \leq pH \leq 5$). El punto isoeléctrico del dióxido de titanio es variable según el método de síntesis [5], presentando un valor de 6,2 para el TiO_2 P25 [25].

- **Composición del agua**

La presencia de materia orgánica e iones en el agua modifica significativamente la adsorción de los contaminantes en la superficie del semiconductor y actúa como competidor por la reacción con los radicales hidroxilo generados, reduciendo la eficiencia global del proceso de eliminación de contaminantes.

- **Intensidad de la radiación**

La **Figura 2.3** muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción [5].

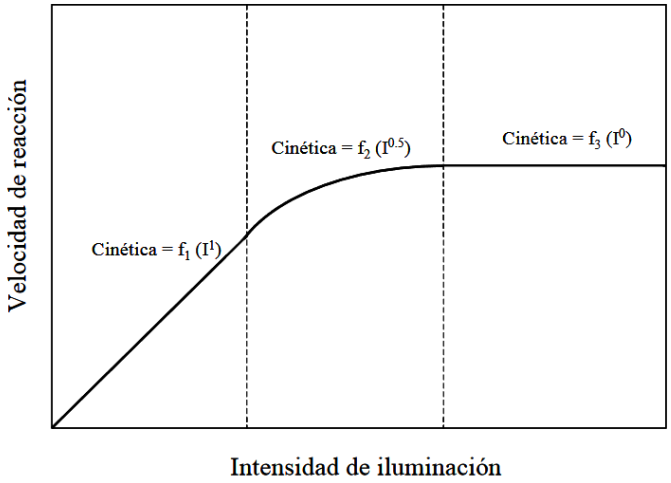


Figura 2.3. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de la radiación [5].

Para un flujo radiante moderado, la velocidad de reacción es proporcional al flujo emitido hasta un valor máximo, por encima del cual la velocidad disminuye desde la proporcionalidad para seguir una variación con la raíz cuadrada. Los flujos radiantes demasiado altos aumentan en gran medida las concentraciones de electrones y huecos fotogenerados, lo que aumenta significativamente la velocidad de recombinación. El cambio del orden parcial de 1 a 0,5, indica que la recombinación de los pares electrón-hueco comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles. El cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares [26] y no absorberá más energía aunque se aumente la intensidad de la radiación. Además, dado que la recombinación electrón-agujero es exotérmica, esto también puede aumentar la temperatura del catalizador [22].

Junto con la carga de catalizador, la optimización del flujo radiante es especialmente relevante para el diseño de reactores fotocatalíticos.

2.2. REACTORES FOTOCATALÍTICOS

El modo de operación del reactor puede ser un de solo paso continuo o en lotes. Si la degradación tiene lugar en un solo paso, el tamaño del reactor y los caudales deben ser cuidadosamente tenidos en cuenta para asegurar la eliminación requerida, pudiéndose para este fin aumentar el número de reactores [27]. En el modo discontinuo o por lotes el fluido a tratar se almacena en un tanque y se recircula continuamente a través del reactor hasta que se consigue la concentración final deseada del contaminante. El modelo de operación en lotes es más utilizado [28].

En lo que se refiere al fotorreactor propiamente dicho, las dos características principales que determinan el diseño del reactor son:

- La carga y configuración del catalizador.
- El tipo de fuente de iluminación utilizado.

La fotoactivación del TiO_2 requiere radiación con luz de longitud de onda menor o igual a 384 nm, con una absorbancia máxima a aproximadamente a 340 nm [11]. La radiación requerida puede ser producida por fuentes de iluminación artificiales (lámparas) o con iluminación solar. Las fuentes de luz artificiales son en general multidireccionales, siendo común la utilización de reflectores para dirigir o enfocar la luz emitida al reactor. Por el contrario, la radiación solar puede considerarse unidireccional. En consecuencia, el diseño del reactor depende en gran medida de la fuente utilizada, ya que su geometría y dimensiones deben están orientadas a capturar de forma óptima la luz disponible.

2.2.1. Configuración del catalizador

Se han estudiado gran variedad de diseños de reactores fotocatalíticos utilizando el catalizador en suspensión. Varios trabajos de revisión recogen las configuraciones más comunes [28,29]. Una de las geometrías que se ha estudiado ampliamente, en la que el catalizador se encuentra en suspensión, es el diseño anular [30,31], en el que dos cilindros coaxiales rodean la lámpara colocada sobre el eje. Otra versión que también ha sido ampliamente estudiada, es el reactor de película delgada descendente [32], en el que la película delgada corre libremente sobre una de las paredes del espacio anular. Otra opción típica es la utilización de un reactor tubular irradiado desde el exterior por muchas lámparas. Otros diseños se basan en la exposición a la radiación de películas horizontales casi planas, o fotorreactores en los que la lámpara está sumergida en una suspensión agitada [33]. Además, se están haciendo esfuerzos también en estudiar el proceso de posterior separación / reutilización de los catalizadores en suspensión [34–36].

Los reactores en los que el catalizador se encuentra inmovilizado sobre un soporte adecuado, tienen la ventaja de evitar el proceso de separación después del tratamiento químico, un proceso que puede ser costoso económicamente (por ejemplo un sistema de filtración) o que puede requerir tiempos elevados (sedimentación), debido al pequeño tamaño de los cristales o agregados de catalizador (que varía desde nanómetros, a unos pocos μm) [29]. Los reactores con el catalizador en suspensión tienen la ventaja de una eficiencia más alta, debido a la gran superficie de catalizador disponible en cada reacción [28]. En ambos tipos de reactores, la profundidad de penetración de la luz está limitada por la fuerte absorción de las partículas de catalizador. El camino óptico de la luz dentro del reactor gobierna la elección de la geometría del fotorreactor, que determinará cuanta luz es absorbida por la suspensión reactiva y la eficiencia final del proceso fotocatalítico.

En la bibliografía se han propuesto variadas configuraciones de reactores fotocatalíticos utilizando catalizadores inmovilizados sobre diferentes soportes. Los reactores que tienen el catalizador soportado pueden ser reactores de película-delgada, dónde las partículas de catalizador son depositadas en el plano formando una capa sobre la cual fluye el líquido

como una película. El catalizador se irradia a través de la película líquida o a través del soporte transparente del catalizador. También se han estudiado los reactores de lecho fijo y los reactores de lecho fluidizado [37,38]. Los reactores de lecho fluidizado tienen una alta relación área superficial/volumen y mejora las condiciones de transferencia de materia. Los soportes pueden ser anillos Rashing, mallas de fibra, o esferas de cuarzo o vidrio [39]. Otros reactores utilizan soportes de gran tamaño tales como la pared interna o externa de un reactor anular, pero requieren una buena mezcla de la fase fluida.

Las innovaciones recientes en reactores con luz artificial, incluyen la sustitución de las fuentes de iluminación tradicionales por el uso de diodos emisores de luz UV / visible (LED) de bajo consumo de energía [40–44]. Los reactores fotocatalíticos basados en LEDs, además de ser más eficientes energéticamente, tienen poco peso, bajo coste de producción y flexibilidad en el diseño.

2.2.2. Fuentes de iluminación artificiales

- **Fuentes artificiales**

En general, las fuentes utilizadas en fotocatálisis son fuentes de arco, que engloban las lámparas de xenón, lámparas de mercurio de media y baja presión, lámparas fluorescentes y lámparas de haluros metálicos. En las lámparas de arco, los electrones son impulsados a través de un gas mediante una diferencia de potencial entre dos electrodos. Las moléculas gaseosas entre los electrodos son ionizadas y liberan, después, radiación electromagnética. La radiación es emitida preferencialmente en determinadas longitudes de onda, así como en un espectro continuo de longitudes de onda. Las longitudes de onda y la potencia relativa de cada una de ellas depende del gas empleado, la temperatura del arco, la presión dentro de la lámpara y el material de la pared de la lámpara.

Las fuentes de iluminación artificiales más utilizadas tradicionalmente en fotocatálisis son lámparas de mercurio. Se conocen diversos tipos [28,29]. Las longitudes de onda emitidas por las lámparas de arco de mercurio dependen mucho de la presión del gas. Las lámparas germicidas de mercurio de baja presión emiten el 85% de la energía radiante en 254 nm. Con el aumento de la presión (1 atm), la emisión primaria de 254 nm es absorbida por otros átomos de mercurio dentro de la lámpara y remitida en longitudes de onda más largas (297, 302, 313, 334 y 365 nm y longitudes de onda visibles). Con mayor aumento de la presión (2-100 atm), estas líneas espectrales se enchanchan y disminuyen respecto de la intensidad del fondo espectral continuo, aunque están lámparas son raramente utilizadas.

Las lámparas fluorescentes son lámparas de arco de mercurio modificadas, que consisten en un tubo de vidrio revestido por un fósforo, que absorbe radiación de 254 nm y vuelve a emitir la energía en longitudes de onda más largas. La composición química del fósforo determina qué longitudes de onda son remitidas. Por lo general, las lámparas fluorescentes

tienen espectros de emisión relativamente anchos, en forma de campana y se las denomina fuentes de luz de banda ancha.

Las lámparas de arco de xenón emiten radiación UV y visible, y son las fuentes más comunes utilizadas como simuladores solares. En este tipo de lámparas, se calienta gas xenón a 20-40 atmósferas hasta una alta temperatura en una cubierta de cuarzo rígida para producir radiación visible y UV de elevada intensidad. Con estas presiones, el espectro de xenón se vuelve continuo; es decir, se emiten todas las longitudes de onda en lugar de sólo algunas específicas.

Además de las lámparas de arco, la tecnología de diodos emisores de luz de alto brillo (*Light Emitting Diodes*, LED) ha experimentado un crecimiento impresionante en los últimos años. Los diodos emisores de luz visible han aumentado exponencialmente la eficiencia de conversión de energía y están compitiendo ahora en el mercado con fuentes de luz tradicionales para aplicaciones de iluminación. La tecnología de LEDs UV también está siguiendo este desarrollo y este tipo de fuente UV está disponibles comercialmente desde 2003, aumentando la eficiencia y la disminución del precio cada año [45,46]. Hay varias ventajas de la tecnología UV-LED sobre las fuentes clásicas de irradiación de luz ultravioleta [47]. Evitan el problema de la contaminación por mercurio de estas lámparas, y tienen mayor eficiencia energética, robustez y tiempo de vida más largo: 50.000 horas de esperanza de vida con un 50% de la emisión de luz original, siendo 5 veces más larga que las lámparas de vapor Hg [46]. La producción de calor por los LED es casi insignificante en comparación con las lámparas tradicionales [45], y también ofrecen una buena linealidad de la intensidad de luz emitida con la corriente eléctrica y por lo tanto con el consumo de energía. Además, en lo que respecta al diseño de reactores, ofrecen opciones interesantes y flexibilidad de diseño, están disponibles con irradiación monocromática, pueden utilizarse para funcionar en un régimen pulsado a altas frecuencias y pueden ser fácilmente programables [40,48,49]. Naturalmente, los LEDs UV han atraído el interés de los investigadores y se han utilizado en el diseño de fotorreactores compactos para aplicaciones acuosas y gaseosas [44,50–52], lo que sugiere que los LEDs serán el futuro de la iluminación en los reactores fotocatalíticos. Además, se están estudiando también otras fuentes de iluminación, como el uso de fibras ópticas recubiertas o tubos huecos [53], para la distribución de la luz sobre superficies grandes de catalizador. La dificultad de estos diseños es recoger la cantidad máxima de luz desde la fuente y asegurar una distribución de la irradiación sobre el catalizador a lo largo de todo el conductor de luz con un diseño cuidadoso de las pérdidas por refracción en la interfaz [29].

2.2.3. Radiación Solar

El Sol es un recurso energético inagotable disponible gratuitamente en todos los lugares sobre la superficie de la Tierra. Por lo tanto, el uso de la luz solar para activar procesos fotocatalíticos tiene un enorme potencial tanto desde el punto de vista ambiental como

económico. Sin embargo, la alta variabilidad de la potencia de irradiación y del espectro solar, en función de la latitud, longitud, fecha, hora, contaminación y condiciones meteorológicas significa que la eficiencia de los procesos solares depende en gran medida de la disponibilidad de los recursos [12].

La irradiación solar total que llega a la parte superior de la atmósfera terrestre, correspondiente con la radiación extraterrestre, se denomina generalmente como constante solar (E0); y para fines de modelado, suele aceptarse un valor de 1366,1 $W \cdot m^{-2}$. Esta es la radiación solar promedio en el curso de un año, sin embargo, ocurren fluctuaciones significativas durante el año debido a la distancia variable entre la Tierra y el Sol, variando desde 1321,0 $W \cdot m^{-2}$ en verano a 1412,0 $W \cdot m^{-2}$ en invierno. El espectro de la radiación solar extraterrestre ha sido estandarizado basado en datos experimentales, siendo uno de los estándares más importante es el ASTM E-490, basado en datos procedentes de satélites.

No obstante, la irradiación solar disponible en la superficie de la Tierra es inferior a la irradiancia extraterrestre debido al efecto de la atmósfera. La intensidad de la radiación disminuye debido a los fenómenos de absorción y dispersión producidos por los gases y aerosoles presentes en la atmósfera, y esta reducción depende en gran medida de la posición del Sol. La razón de esto es que la trayectoria óptica de los rayos que atraviesan la capa de atmósfera es más larga para mayores valores de ángulo cenital (el ángulo cenital define la elevación del sol, variando de 0º a 90º, siendo 0º perpendicular a la superficie). La cuantificación de este efecto se realiza a través del concepto de masa de aire (AM), que es la longitud de la trayectoria de la radiación solar (ver **Figura 2.4**). El valor de la AM es 0 fuera de la atmósfera, y varía en la superficie de la Tierra desde AM1.0 cuando el Sol está localizado en el punto cenital ($\theta = 0°$) y el trayecto óptico es mínimo hasta el AM37.5 para un ángulo cenital de 90° (al amanecer o al atardecer). Los valores de AM1.5 y AM2.0 corresponden a ángulos cenitales de 48,2° y 60°, respectivamente. Los cambios en el valor AM explican la variación de la irradiancia global que alcanza la superficie de la Tierra no sólo durante el día sino también durante el año. La variación total en el ángulo cenital mínimo en un período de un año es de 47° (el doble de la inclinación de la Tierra) para cualquier lugar en la superficie de la Tierra.

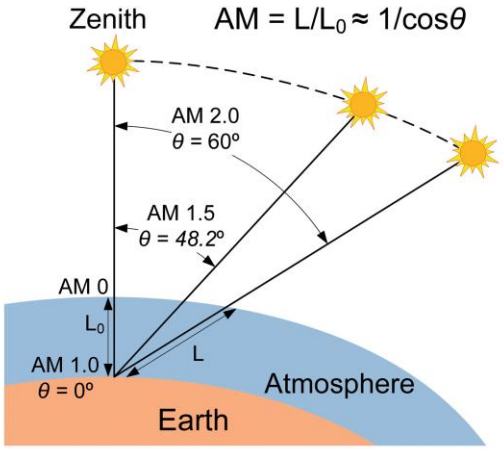


Figura 2.4. Definición de la masa de aire (AM) en función del ángulo cenital (Θ) [12].

La industria solar utiliza AM1.5 para todas las pruebas estandarizadas o para la clasificación de células o módulos solares, incluidos los sistemas de concentración y las aplicaciones fotovoltaicas. Este espectro AM1.5 es útil para representar el promedio anual general en las latitudes medias, donde en verano el valor AM durante la mitad del día es menor que 1,5, compensando los valores más altos en la mañana y por la tarde y durante otras estaciones del año. La diferencia más alta entre el espectro extraterrestre y el espectro estándar AM1.5 se produce en el intervalo espectral de UV, debido a que la capa de ozono absorbe todos los fotones con longitudes de onda inferiores a 300 nm y reduce significativamente la irradiancia en el intervalo de 300-400 nm. En el intervalo IR, el CO_2 y el H_2O conducen a bandas de absorción pronunciadas que eliminan longitudes de onda específicas, mientras que otras partes del espectro permanecen inalteradas. En el intervalo visible, la irradiancia disminuye principalmente debido a la absorción por O_2 y O_3, la dispersión producida por aerosoles y la dispersión de Rayleigh por moléculas de O_2 y N_2.

La integración del espectro ASTM E-490 AM0 conduce a un valor de irradiancia UV de 102,84 $W \cdot m^{-2}$. Si se calcula a partir del ASTM G-173 AM1.5 estándar se obtiene un valor de 46,10 $W \cdot m^{-2}$ de radiación UV, de los que 30,52 $W \cdot m^{-2}$ corresponderían a radiación directa, y 15,58 $W \cdot m^{-2}$ serían radiación difusa. Esto significa que 1/3 de la irradiancia UV en la superficie de la Tierra corresponde a la radiación difusa que no se puede concentrar, sino que, por el contrario, puede ser recogida y utilizada, lo que impacta en el diseño de colectores solares para aplicaciones fotocatalíticas. El porcentaje de UV de 280-400 nm de radiación solar directa total desciende del 4,7% en AM1.22, a 4,1% en AM1.5, 2,5% a AM2.36, 1,6% a AM3.12 y 0,9% en AM4.5. Por otro lado, la irradiancia solar total disminuye además significativamente bajo condiciones nubladas. Sin embargo, en este caso el efecto sobre el intervalo UV es opuesto al cambio en el AM, porque el agua prácticamente elimina la radiación infrarroja pero tiene una transmitancia muy alta en el intervalo UV. En consecuencia, el porcentaje de irradiancia solar UV global que llega a la superficie de la Tierra es mucho más alto en días nublados. Las nubes tienen un efecto claro en la distribución direccional de la irradiancia solar: la radiación difusa representa alrededor de 10-20% de la radiación solar total bajo cielos despejados y el 100% bajo

cielos nublados. Las aplicaciones solares basadas en la absorción de la radiación UV pueden trabajar razonablemente bajo condiciones nubladas, pero el colector debe ser optimizado para trabajar bajo irradiación difusa no concentrada. En cualquier caso, aunque el porcentaje de UV de la irradiancia solar global es mayor bajo condiciones nubladas, el valor absoluto de la irradiancia UV disminuye significativamente, reduciendo la eficiencia de los procesos fotocatalíticos.

En conclusión, aunque la luz solar pueda considerarse gratuita, el tamaño de los colectores solares requeridos (y por lo tanto, el coste) para una aplicación específica se verá afectado significativamente por el flujo de radiación solar promedio disponible en una ubicación, lo que hace que la eficiencia de las tecnologías basadas en el uso de la radiación UV tal como procesos fotocatalíticos sea especialmente sensible a la fecha, la hora y las coordenadas geográficas. Finalmente, la **Figura 2.5** muestra la radiación solar global incidente en el mundo.

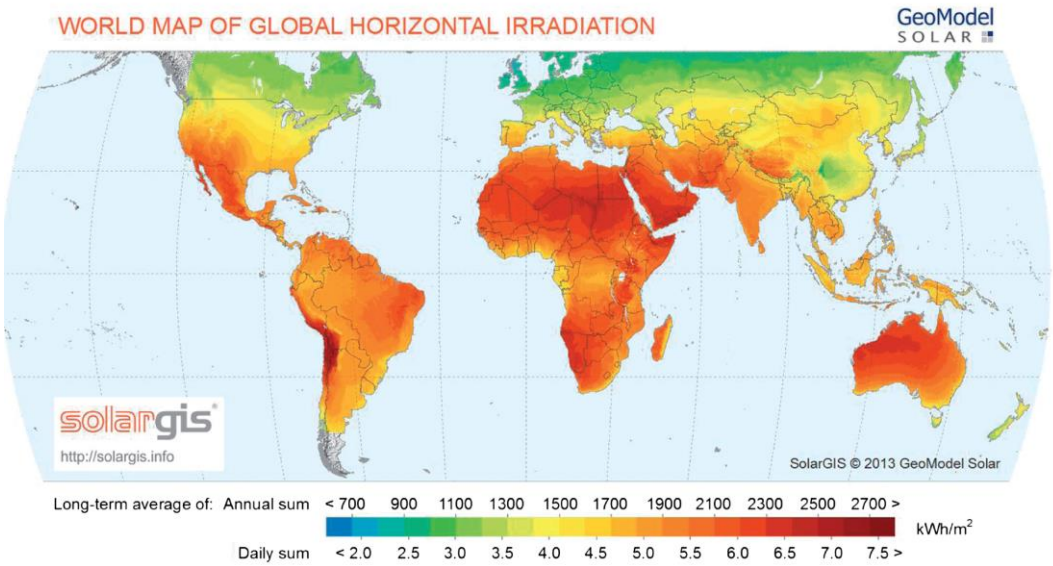


Figura 2.5. Radiación solar incidente en la Tierra [54].

2.2.4. Reactores Solares

Los reactores fotocatalíticos solares han seguido los diseños convencionales de colectores solares térmicos, pero sus diseños deben tener en cuenta ciertas diferencias: (i) El fluido debe estar expuesto a la radiación solar ultravioleta, y, por lo tanto, el material del tubo absorbedor debe ser transparente a los rayos UV; (ii) no es necesaria una temperatura más alta que la ambiente y muy a menudo no se desea para la adsorción apropiada sobre el TiO_2 y (iii) no se recomienda un alto flujo de fotones, para evitar una elevada concentración de pares electrón-hueco que podrían recombinarse fácilmente [12]. Más información sobre estas características puede consultarse en el trabajo de revisión de Malato y col. [55]. La principal cuestión del diseño de los reactores fotocatalíticos solares es si se utiliza la luz concentrada o no concentrada.

- **Concentradores solares**

En los sistemas de concentración, la luz solar se concentra en el reactor fotocatalítico a través de una superficie reflectante. Es necesario que todo el sistema (colector + reactor) se coloque sobre un soporte motorizado para seguir al sol. La ventaja principal de un sistema de concentración sobre un sistema no concentrador es que se requiere un volumen de reactor más pequeño para la misma superficie de captación de luz. Además, se puede operar con caudales mucho más altos, mejorando la transferencia de materia. Sin embargo, esto conduce a un alto flujo de irradiación, que puede reducir el rendimiento global debido al aumento de los procesos de recombinación. Además, dependiendo de las condiciones climáticas, una fracción importante de la luz solar puede ser difusa en lugar de directa. Estos colectores concentran sólo en la luz directa del sol y no pueden recoger la luz difusa, lo que reduce la eficiencia del sistema de enfoque [6,28,29].

El diseño más común es concentradores solares en el reactor colector parabólico (*Parabollic-Through Collector*, PTC), compuesto de una superficie reflectante de forma parabólica, con el tubo de reacción (tubo absorbedor) en su línea focal. El catalizador puede usarse en suspensión en el tubo o soportado en su superficie. Otros sistemas más elaborados que se han estudiado en pequeña escala utilizan, por ejemplo, lentes de Fresnel, o también se han estudiado colectores holográficos [29].

- **Sistemas no concentradores**

Los sistemas no concentradores presentan ciertas desventajas de limitación de presión y requiere reactores de mayor volumen, pero utilizan más luz solar al ser capaces de capturar la luz UV difusa además de los rayos solares directos. Esto permite su funcionamiento incluso bajo condiciones nubladas, en las que pueden continuar operando, aunque a velocidades más bajas [6,27].

La geometría típica en este tipo de reactores es el lecho fijo plano. Se han planteado varios diseños en los que el fluido circula sobre el lecho plano que soporta una malla de catalizador, o bien fluye por una trayectoria sinuosa, a través de una serie de tuberías para aumentar el tiempo de residencia [29].

Un compromiso interesante entre ambos sistemas es el Colector Parabólico Compuesto (*Compound Parabolic Collector*, CPC) [6,28,29]. En este reactor la forma del reflector consta de dos parábolas conectadas. El tubo de reacción se coloca en su punto focal que está justo por encima de la conexión de los dos perfiles parabólicos. Su principal ventaja es que combina las características de cada tipo: concentran la radiación solar, pero conservan las propiedades de los colectores planos, siendo estáticos y recolectando radiación difusa. Además aseguran un enfoque parcial y un flujo de irradiación moderado sobre el catalizador. Al ser estáticos, son mucho más baratos que los colectores parabólicos (PTC). Una comparación detallada de los reactores PTC y CPC para los reactores fotocatalíticos puede encontrarse en [56].

Los CPCs, reciben irradiación de todo el perímetro en lugar de recibir sólo lo que llega de frente, como en las placas planas convencionales. Si el CPC está diseñado para un ángulo de aceptación de + 90 ° a -90 °, se puede recoger toda la radiación solar difusa incidente. La luz reflejada por el CPC se distribuye alrededor del receptor tubular de manera que casi toda la circunferencia del tubo receptor es irradiada, al cumplirse que la relación entre la apertura del colector y el perímetro del tubo es 1 [12] . El plano del colector debe inclinarse hacia el ecuador con un ángulo equivalente a la latitud local, lo que maximiza la eficiencia media anual del colector basado en la variación del ángulo cenital [12]. Otras ventajas adicionales, que junto con las comentadas han ocasionado que hoy, los CPCs sean los reactores solares establecidos en fotocatálisis como la tecnología más avanzada, son sus posibilidades de trabajar en flujo turbulento, la no vaporización de los contaminantes, el bajo calentamiento del fluido, y su alta eficiencia óptica [12].

2.3. MODELADO DE REACTORES FOTOCATALÍTICOS

Como en cualquier otro reactor químico, el modelado de los reactores fotocatalíticos requiere en primer lugar el conocimiento de la cinética del proceso químico involucrado. Para que el modelo tenga capacidad predictiva más allá de los límites de operación en los que ha sido obtenido, el modelo debe tener un carácter mecanístico, utilizando parámetros cinéticos intrínsecos con un significado físico bien definido. Desafortunadamente, la determinación de los parámetros cinéticos intrínsecos en los reactores en suspensión con TiO_2 se ve obstaculizada por las dificultades en la estimación de la Velocidad Volumétrica de Absorción de Energía (*Volumetric Rate of Energy Absorption*, VREA) en medios heterogéneos. De manera similar a los procesos químicos activados térmicamente, los experimentos cinéticos en sistemas fotocatalíticos requieren trabajar bajo control cinético de la reacción química evitando perfiles de transferencia de materia, y con conversiones diferenciales para simplificar los balances de materia. Además, los procesos fotoactivados también requieren trabajar en condiciones ópticamente diferenciales evitando perfiles de radiación. En estas condiciones, puede asumirse una concentración constante de los reactivos y un valor homogéneo de VREA a lo largo del volumen del reactor para la determinación de constantes cinéticas intrínsecas (no promediadas). Este hecho se hace muy importante para el modelado de reactores fotocatalíticos, y es un factor a tener en cuenta en el escalado de este tipo de reactores. La **Figura 2.6** representa los perfiles de radiación que se obtienen en el interior de los reactores fotocatalíticos, y como ese efecto se incrementa con el volumen del reactor.

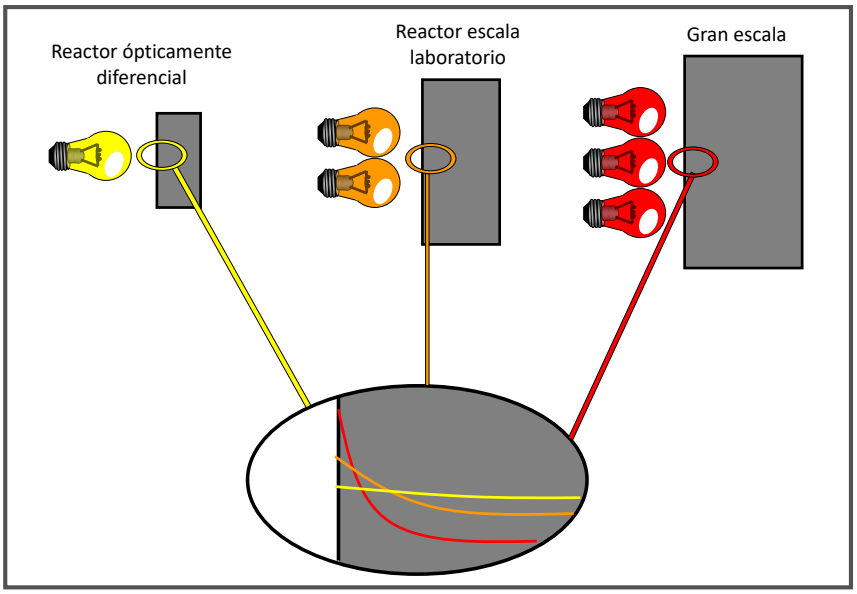


Figura 2.6. Influencia del tamaño del reactor en la uniformidad del campo radiativo debido a la presencia de medios con absorción y dispersión de luz.

La mayor parte de los esfuerzos en investigación se han dedicado a la investigación de los mecanismos fundamentales y aspectos fenomenológicos del proceso y sólo relativamente pocos desarrollos han tenido éxito en una descripción completa de la cinética de reacción debido a la falta de una evaluación rigurosa de la radiación absorbida. La mayoría de los modelos cinéticos publicados en la bibliografía no consideran adecuadamente los perfiles de radiación dentro del fotorreactor conduciendo a ecuaciones que sólo son válidas para la configuración experimental en la que se han estimado los parámetros y no pueden ser utilizadas para la simulación de un reactor diferente o para procesos de escalado. Si se consiguen obtener los parámetros cinéticos intrínsecos que definen la actividad fotocatalítica de un contaminante, bajo la formulación de un modelo cinético riguroso, se podría predecir el funcionamiento de reactores con diferente geometría y condiciones de iluminación sin la necesidad de ser construidos previamente, una vez que la metodología de modelado haya sido correctamente validada. Para este fin, debe postularse un mecanismo de reacción que incluya la etapa de absorción de radiación y la correspondiente expresión cinética derivada.

Este enfoque en el análisis cinético en reactores fotocatalíticos, ha sido descrito previamente por varios autores. En una publicación de 2012, Motegh y col. [57], realizan un estudio matemático para proporcionar directrices simples con el objetivo de medir adecuadamente los datos cinéticos en fotorreactores bien mezclados. Según este trabajo, un reactor fotocatalítico opera en un modo ópticamente diferencial cuando los pequeños gradientes en la velocidad de absorción de fotones no afectan a la velocidad de reacción promediada en volumen en más de un 5%. El valor máximo recomendado por los autores

para el espesor óptico de un reactor ópticamente diferencial (τ, producto del coeficiente de extinción, β, y del paso óptico) es $\tau \approx 0{,}25$.

2.3.1. Aplicación de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD)

La Dinámica de Fluido Computacional se ha convertido en una parte integral del entorno de diseño de ingeniería y análisis de las muchas empresas que requieren la capacidad de predecir el comportamiento de los nuevos diseños o procesos antes de que sean fabricados o implementados. Se utiliza en industrias como la aeroespacial, automotriz, procesos químicos, la generación de electricidad, calefacción, ventilación, aire acondicionado, biomédica, petróleo y gas, marinos y muchos otros. Desde finales de los años 50's y principios de los 60's se han desarrollado métodos para el análisis de entornos reales basados en elementos finitos. Los primeros programas de elementos finitos aparecieron en los 70's, se necesitaban grandes ordenadores centrales y únicamente se enfocaban en algunos usos industriales (aeronáutica, automoción, defensa y aplicaciones nucleares). Hoy en día estos programas pueden funcionar en ordenadores de escritorio, lo que ha permitido su implementación en números sectores.

En el área de la fotocatálisis, como en todos los demás campos de la ingeniería de la reacción química, se ha reconocido la importancia de encontrar y desarrollar modelos para describir los fundamentos que gobiernan los sistemas de reacción. Una vez que los modelos son desarrollados, pueden ser usados para predecir el rendimiento del reactor, y sirven como una valiosa herramienta en el proceso de diseño, escalado y optimización de tales sistemas. El modelado de los reactores convencionales suele requerir la solución de las ecuaciones de conservación de masa para la mezcla reactiva, del momento, y de la energía térmica. En el caso de los reactores fotocatalíticos, el diseño es más complejo, puesto que debe además, considerarse la ecuación de transferencia radiativa en las fases fluidas o sólidas y a través de los límites físicos del flujo, así como su participación en la reacción fotocatalítica heterogénea. La resolución de este conjunto de ecuaciones podría ser una tarea complicada, no sólo debido a la complejidad matemática de las ecuaciones, sino también porque muchos sistemas están fuertemente acoplados.

La descripción rigurosa de la cinética del proceso fotocatalítico requiere además la inclusión explícita en el modelo de la velocidad de absorción de fotones. Sin embargo, debido a la naturaleza intrínseca de los procesos fotoactivados, no es posible conseguir una intensidad de luz uniforme a lo largo de todo el volumen del reactor. Estos perfiles se deben a que la cantidad de energía absorbida, y por tanto eliminada del flujo de radiación, es proporcional al flujo, con una caída ideal exponencial con la distancia a la fuente de emisión. Además, debido a la naturaleza del proceso radiativo, se produce una reducción del flujo de energía proporcional al cuadrado de la distancia. Eso requiere un adecuado conocimiento de la distribución de la irradiancia en el interior del reactor a

través de la resolución rigurosa de la ecuación de transferencia radiativa (RTE), lo que permitirá una correcta interpretación de las velocidades de reacción obtenidas en los procesos fotocatalíticos, ya que los valores energéticos absorbidos promediados no siempre son precisos para el análisis cinético, especialmente en reactores que funcionan con un espesor óptico alto.

La resolución de la RTE en sistemas homogéneos, tales como reactores UV/H_2O_2 es relativamente simple, puesto que la dispersión de la radiación se puede despreciar y sólo la absorción debe ser considerada. Por otro lado, el cálculo de los flujos radiantes en superficies con TiO_2 inmovilizado también es relativamente fácil de calcular, ya que el gas o el líquido que llena el reactor puede ser considerado por lo general como un medio no absorbente, concentrándose la absorción de la radiación sobre la capa de TiO_2. Al contrario, el modelado del transporte de radiación en medios heterogéneos tales como suspensiones de TiO_2 es matemáticamente muy complejo debido a la presencia simultánea de los fenómenos de absorción y de dispersión volumétricas.

Debido a estos hechos, en muchos de los modelos publicados, se realizan suposiciones en una o más de estas ecuaciones para simplificar las soluciones matemáticas. La resolución de las ecuaciones bajo supuestos de simplificación (por ejemplo, regímenes laminares de flujo continuo, perfectamente mezclados o completamente desarrollados) limita la aplicabilidad del modelo a aquellos sistemas simples en los que dichas condiciones se aplican. Los programas basados en la Dinámica de Fluidos Computacional, son una gran herramienta pues permiten la resolución rigurosa de todas las ecuaciones presentes independientemente de aspectos tales como la geometría del reactor. El uso de técnicas de CFD permite predecir las propiedades y los flujos del fluido con gran detalle en el dominio estudiado, y ayuda al diseño y prototipaje, proporcionando soluciones rápidas y evitando costes experimentales. En los últimos años, la Dinámica de Fluidos Computacional ha demostrado ser una herramienta muy prometedora en el diseño, optimización y escalado de sistemas fotocatalíticos para diferentes aplicaciones [58–60] ahorrando tiempo, costes y esfuerzos. Sin embargo, requiere usuarios con amplia experiencia y formación especializada y los consumos de recursos de hardware y software en algunas ocasiones pueden ser elevados.

Las aplicaciones fotocatalíticas más estudiadas con técnicas CFD son las reacciones fotocatalíticas en fase gas para la purificación de aire [61–65], y sus aplicaciones en tratamiento de aguas [66–69]. También pueden encontrarse publicaciones referentes al modelado CFD de otras técnicas avanzadas de oxidación [70,71]. La revisión de Boyjoo y col. [72], sobre el simulado de reactores fotocatalíticos, recopila el conocimiento que se ha adquirido por los investigadores sobre las ecuaciones y métodos utilizados en el modelado CFD de este tipo de reactores.

La mayoría de las publicaciones en CFD en el modelado de reactores fotocatalíticos para tratamiento de agua son estudios muy detallados sobre un factor de diseño concreto, por ejemplo, los reactores anulares han sido ampliamente investigados en el modelado

computacional, ya que son los reactores en suspensión más utilizados en fotocatálisis, debido a las ventajas de esta geometría [73,74] Se han realizado estudios relacionados con la hidrodinámica y la transferencia de materia [73,75], la distribución de luz [76,77] y las reacciones químicas [78–80] utilizando lámparas fluorescentes similares a la utilizada en este trabajo.

Respecto a los modelos cinéticos utilizados, se han publicado trabajos en los que se han utilizado constantes cinéticas obtenidas en reactores de escala laboratorio para la predicción de reactores de mayor volumen basados en los parámetros cinéticos obtenidos bajo condiciones controladas [81,82] y se han validado varios modelos con datos experimentales. En el trabajo de Passalía y col. [81], determinan experimentalmente los parámetros cinéticos del HCHO como compuesto modelo de control en la contaminación de interiores, en fase gas, en un reactor a escala de laboratorio de placa plana, con un recubrimiento de TiO_2 y un volumen de 25,6 cm^3, bajo régimen de control cinético. Estos parámetros fueron utilizados en el modelado de un reactor de placa plana corrugada, también con un recubrimiento del catalizador, de mayor volumen (1800 cm^3), con éxito. También, en el trabajo de Elyasi y col. [82], utilizan la velocidad de fotoreacción homogénea obtenida para la degradación asistida con H_2O_2 de Rodamina WT medida en un fotorreactor de escala laboratorio, en condiciones controladas, para el modelado de un fotorreactor de escala piloto. Enfoques metodológicos similares también se han desarrollado para el TiO_2 inmovilizado [1, 15, 20]. Aunque se han dado muchos pasos en el modelado CFD de procesos fotocatalíticos, es la primera vez que se utiliza este enfoque global para el modelado integral multifísico y la simulación de reactores fotocatalíticos heterogéneos, utilizando TiO_2 en suspensión (incluyendo sus propiedades ópticas de absorción, dispersión y función de fase), en combinación con los parámetros cinéticos intrínsecos determinados en un fotorreactor ópticamente diferencial.

2.4. OBJETO Y ALCANCE DE ESTA INVESTIGACIÓN

En los apartados anteriores se ha puesto de manifiesto la importancia de un correcto modelado de los reactores fotocatalíticos para el desarrollo de las tecnologías fotocatalíticas, y en particular de los procesos de fotocatálisis heterogénea. El objetivo general de esta Tesis Doctoral fue el desarrollo de una nueva metodología para el modelado y simulación de reactores fotocatalíticos basada en la aplicación de técnicas de CFD. Los aspectos más innovadores de esta tesis doctoral están relacionados con el acoplamiento en el modelo CFD de la ecuación de velocidad de reacción química volumétrica utilizando parámetros cinéticos intrínsecos, obtenidos en un reactor ópticamente diferencial, junto con la resolución rigurosa de la RTE para determinar los valores locales de la VREA en medios que absorben y dispersan la luz.

El presente trabajo de investigación se enmarca dentro del programa de ayudas predoctorales de formación de personal investigador, financiado por el Ministerio de Educación de acuerdo a la resolución de la convocatoria correspondiente en BOE del 28

de Noviembre de 2012 (Referencia BES-2012-056661), siendo el director de la tesis el Dr. Javier Marugán Aguado y como codirector el Dr. Rafael van Grieken Salvador.

En esta Tesis Doctoral se presenta un procedimiento para la modelización global de los reactores fotocatalíticos considerando todos los fenómenos que intervienen en el proceso: i) la mecánica de fluidos, ii) la transferencia de radiación, iii) el transporte de materia, y iv) la reacción química. Esta metodología, parte de la propuesta de un modelo cinético intrínseco para la oxidación fotocatalítica de metanol a formaldehído, la reacción modelo utilizada en este estudio, y de la obtención experimental de los parámetros cinéticos necesarios para el modelado CFD en un reactor ópticamente diferencial. Estos parámetros posibilitan el modelado y simulación de reactores de mayor tamaño y complejidad, trabajando en diferentes condiciones fluidodinámicas y ópticas, con el fin validar la metodología propuesta para el diseño de reactores fotocatalíticos.

Concretamente, se han simulado tres reactores fotocatalíticos que utilizan tecnologías de iluminación diferente.

- Un reactor anular, iluminado desde el interior con una lámpara UV fluorescente.
- Un reactor tubular, iluminado externamente con tecnología LED.
- Un reactor acoplado con un colector parabólico compuesto, utilizando como fuente de luz tanto un simulador solar basado en una lámpara de xenón, como radiación solar natural.

Estos reactores se han utilizado para la realización de experimentos en diferentes condiciones de iluminación y de concentración de catalizador. Las velocidades de reacción experimentales obtenidas en cada reactor se han comparado con las predicciones resultantes del modelo computacional para la validación del mismo. La **Figura 2.7** muestra un esquema de la metodología utilizada para el modelado de reactores fotocatalíticos.

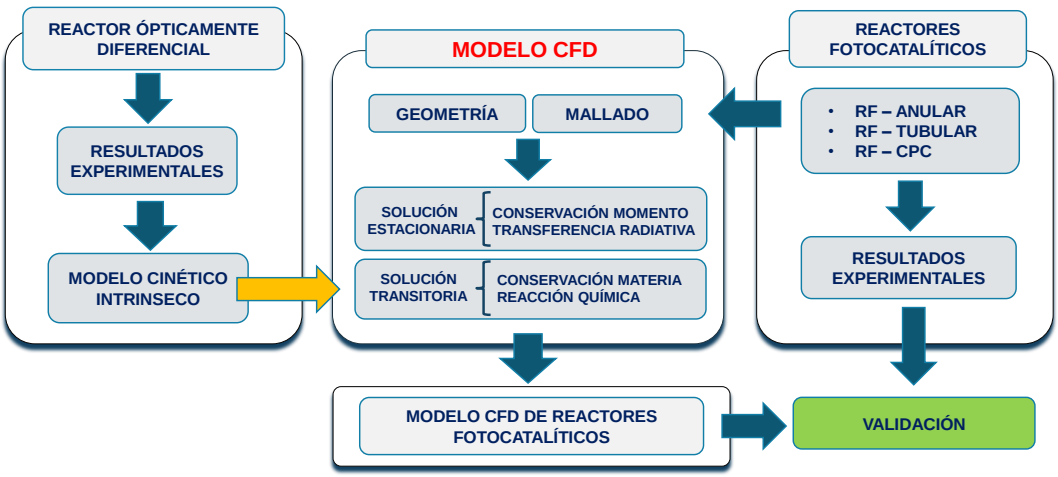


Figura 2.7. Metodología propuesta para el modelado de reactores fotocatalíticos.

Para el desarrollo de este modelo de CFD integrado, cada uno de los fenómenos anteriores fue evaluado individualmente en base a datos experimentales y se identificaron los modelos apropiados. El programa de investigación diseñado se estructuró en los siguientes bloques:

1. Puesta en marcha experimental del reactor fotocatalítico ópticamente diferencial y adaptación de la técnica experimental para la fotooxidación de metanol a formaldehído utilizando condiciones diferenciales de reacción. Obtención de los parámetros cinéticos necesarios para las simulaciones de reactores de diferente geometría. Para ello, se requiere el desarrollo de un modelo cinético intrínseco que represente de forma mecanística la naturaleza del proceso.
2. Medición experimental de los detalles de la geometría que define a los tres reactores de escala laboratorio estudiados: el reactor anular, el tubular y RF-CPC. Diseño y reproducción de las geometrías en 3D mediante el programa *Ansys Design Modeler*.
3. Realización del mallado de los tres reactores simulados mediante el programa *Ansys Meshing*. Esto incluye la definición de fronteras entre regiones, el refinado del mallado en regiones que lo precisen, y estudio del tamaño de celda necesario para obtener resultados independientes del mallado.
4. Búsqueda del modelo que describa correctamente la hidrodinámica de cada reactor *(Ansys Fluent)*. Validación experimental de la curva de tiempos de residencia obtenida en la simulación del reactor con la fluidodinámica más compleja, mediante la medida experimental de la curva de distribución de tiempos de residencia, utilizando una inyección en escalón de un trazador. Comparación de las distribuciones de velocidades obtenidas en las diferentes geometrías con perfiles teóricos.
5. Estudio y caracterización experimental de las fuentes de iluminación utilizadas en cada reactor y propuesta de un modelo de radiación que calcule con precisión el flujo de fotones UV en cada reactor. Realización de las simulaciones que representen las condiciones de iluminación de cada fotorreactor a través de la resolución de la ecuación de transporte radiativo mediante el modelo de ordenadas discretas. Integración en el modelo de radiación, propiedades homogéneas de absorción y dispersión de luz y forma de la dispersión características del óxido de titanio comercial. Validación de la radiación incidente mediante medidas espectrofotométricas.
6. Simulación del balance de materia de las diferentes especies, incluyendo sus coeficientes de difusión. Introducción en el modelo computacional de la expresión de la velocidad de reacción obtenida del modelo cinético, a través de una subrutina o función de usuario desarrolladas en lenguaje C, necesaria para añadir al modelo cálculos no integrados en el programa de forma nativa. Desarrollo de otras funciones que permiten incluir la recirculación de las especies

y el efecto de la dilución de la corriente de salida del reactor en el tanque de almacenamiento.

7. Realización de experimentos de fotooxidación de metanol en los tres reactores de escala de laboratorio utilizados, estudio de algunas de las principales variables que afectan a la eficacia del proceso fotocatalítico utilizando TiO_2 en suspensión: concentración de catalizador y potencia de irradiación. Validación del modelo CFD mediante la comparación de la predicción del modelo CFD para la degradación de metanol con los resultados experimentales.
8. Análisis y evaluación de la aplicación del modelo de CFD desarrollado para el diseño de reactores fotocatalíticos.

CAPÍTULO 3.
METODOLOGÍA

3. METODOLOGÍA

Existen diferentes programas para realizar este tipo de simulaciones CFD, como *Abaquis*, *Ansys*, *Comsol Multiphysics*, etc. La presente Tesis Docoral se ha realizado con el producto comercial *Workbench* de ANSYS Inc., una de las mayores empresas mundiales dedicada a proporcionar softwares de simulación de procesos, con representación en numerosos sectores industriales [83]. El modelado del sistema se ha realizado en tres etapas basadas en el uso de diferentes herramientas: pre-procesado (geometría y mallado, mediante *Design Modeller* y *Ansys Meshing* respectivamente), el procesado basado en el método de los volúmenes finitos (*Ansys Fluent*) y el post-procesado, con *CFD-Post*.

El primer paso en el modelado de los reactores fotocatalíticos es el estudio de la geometría del reactor, identificando en qué regiones deben resolverse las ecuaciones, si presenta simetrías que puedan simplificar el diseño, y la identificación de los límites físicos del sistema sobre los que se establecerán las condiciones de contorno. Posteriormente, será necesaria la realización de un mallado que permita resolver las ecuaciones que describirán el proceso en cada uno de los elementos o *dominios* que constituyen el mismo.

Para llevar a cabo la simulación, el modelo se resolvió en tres etapas: primero el campo de flujo (ecuaciones de conservación de momento y materia total), luego el campo de radiación y, por último, la conservación de especies (incluyendo reacción química). La fluidodinámica y el balance de radiación se resolvieron en estado estacionario, mientras que la reacción fotocatalítica se simuló en un modo transitorio. Esta estrategia ahorra tiempo de cálculo y proporciona estabilidad al sistema, y puede utilizarse cuando se cumplen las siguientes condiciones en el reactor[84]:

- Se asume que la concentración de las especies disueltas es suficientemente baja para considerar que la densidad y viscosidad del medio son iguales a las del disolvente (en este caso agua). Esto permite desacoplar la fluidodinámica de la reacción química.
- Los reactivos y los productos son transparentes a la luz UV (no absorben ni dispersan la luz). De esta manera, puede calcularse el campo de radiación independientemente de la reacción fotoquímica.
- La concentración de TiO_2 es homogénea e independiente del flujo. Esto permite desacoplar la fluidodinámica del transporte de radiación. Esta simplificación ha podido realizarse ya que los reactores utilizados presentan alto grado de mezcla, aunque debe revisarse en cada caso.

Para el cálculo de la fluidodinámica, las ecuaciones de Navier Stokes se han considerado adecuadas para reproducir la fluidodinámica de los reactores fotocatalíticos [72].

En segundo lugar, debe describirse la fuente de emisión y caracterizar el flujo emisivo, y el ángulo y dirección de la emisión. Además, deben establecerse las propiedades ópticas del resto de paredes del reactor, incluyendo superficies reflectoras. Para resolver la

ecuación de transporte radiativo y estudiar la distribución de la radiación en el interior del reactor fotocatalítico, en ausencia de catalizador, y ante diferentes concentraciones de óxido de titanio, se ha utilizado el modelo de ordenada discreta (*Discrete Ordinate Method*, DOM). Las propiedades ópticas del óxido de titanio, incluyendo su absorción, la dispersión de la luz que ocasiona, y la función que define la forma de la dispersión, deben ser también incluidas en el modelo. Esto permite establecer la concentración de catalizador óptima para la operación en cada reactor, y el conocimiento de la energía absorbida en cada reacción.

Los campos de distribución de velocidades y radiación en el reactor en estado estacionario, se utilizaron posteriormente para la resolución de la ecuación de conservación de la materia, incluyendo el transporte difusivo-convectivo de las especies, y la reacción química. Para describir la reacción modelo de fotooxidación de metanol a formaldehído se ha utilizado el modelo y los parámetros cinéticos intrínsecos obtenidos en el reactor diferencial, obteniéndose la predicción de la actividad fotocatalítica del reactor. En la **Figura 3.1**, se encuentran esquematizadas las etapas que representan el modelado de reactores fotocatalíticos según la metodología propuesta.

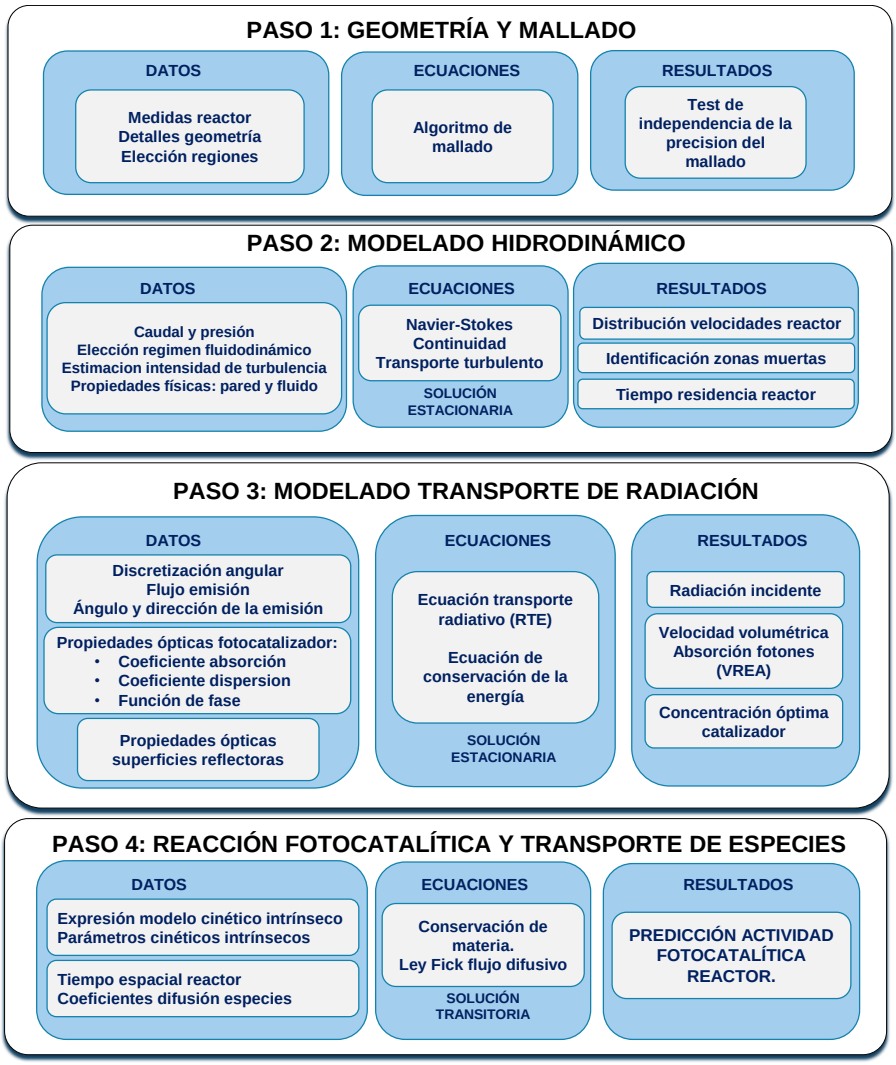


Figura 3.1. Etapas del modelado de reactores fotocatalíticos.

A lo largo de este capítulo se describen detalladamente cada una de las etapas que integran el modelado CFD de reactores fotocatalíticos, las ecuaciones utilizadas en cada una de ellas, y las condiciones de frontera que es necesario establecer. Esta metodología de modelado mediante CFD ha sido aplicada a tres reactores fotocatalíticos diferentes, un reactor anular, un reactor tubular y un reactor acoplado con un colector parabólico compuesto, utilizando diferentes fuentes de iluminación. Las características de los reactores modelados, sus dimensiones, y un esquema representativo de la instalación, se presentan en la siguiente sección.

3.1. REACTORES FOTOCATALÍTICOS UTILIZADOS

• Reactor fotocatalítico ópticamente diferencial (RF-OD)

El RF-OD es una celda de cuarzo de flujo continuo de 3,2 ml de volumen (Hellma QS-130) con un paso óptico de 1 cm. El reactor trabaja bajo recirculación con un depósito de 15 mL a un caudal de 3,25 $mL \cdot min^{-1}$ utilizando una microbomba (RS M100S). Como fuente de irradiación, utiliza una placa con 36 LEDs UV-A (LED Engin LZ1-00U600) colocada a una distancia optimizada para lograr una irradiación uniforme en la celda. Los LEDs presentan su máximo de emisión a 365 nm, con un flujo radiante mínimo de 410 mW cuando se alimentan con 700 mA. La placa de iluminación fue desarrollada por el grupo del Dr. C.T. Clarke del Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica de la Universidad de Bath (UoB, Reino Unido) estando acoplado a un sistema electrónico de alimentación con regulación de potencia y un sistema de refrigeración líquida que permite disipar el calor generado. Este desarrollo se ha realizado a través de la colaboración entre la URJC y la UoB dentro del proyecto PCATDES[1].

El montaje experimental (**Figura 3.2**), permite la medición de la radiación transmitida a través de la celda en modo continuo con un espectrorradiómetro (BlueWave StellarNet Inc.), situado en la posición central de la cara exterior de la pared de la celda. El sistema está encerrado en una caja negra para evitar interferencias por la iluminación no controlada del sistema.

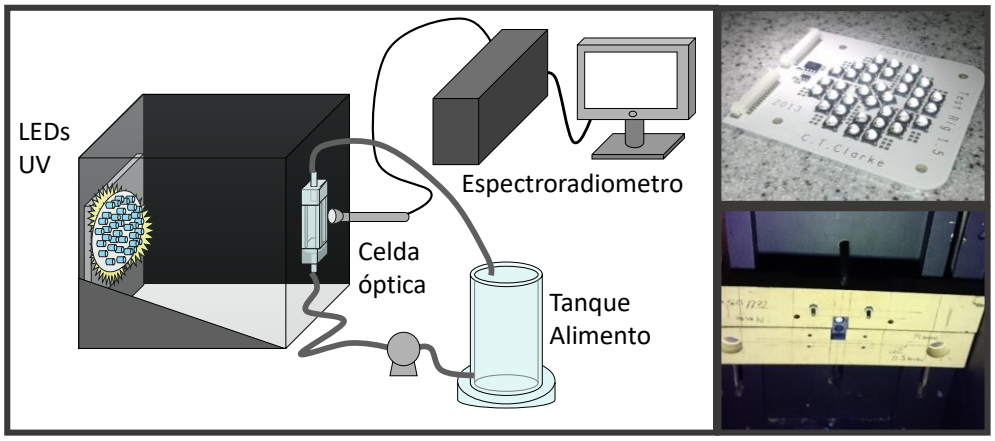


Figura 3.2. Esquema del reactor fotocatalítico ópticamente diferencial (RF-OD).

[1] *Photo-catalytic materials for the destruction of recalcitrant organic industrial waste* (PCATDES). FP7-NMP-2012-SMALL-6, Grant Agreement N. 30984600. Más información: www.pcatdes.eu

- **Reactor fotocatalítico anular (RF-A)**

El fotorreactor anular (RF-tiene un diámetro interno de 30 mm, un diámetro externo de 50 mm de diámetro y una longitud total de 150. Las entradas se encuentran inclinadas en un ángulo de 45 grados con el cuerpo principal del reactor para favorecer la mezcla, y tienen 6 mm de diámetro del tubo de entrada y de salida. El volumen iluminado es de 188,5 mL.

El sistema funciona en un circuito cerrado de recirculación con un tanque agitado (volumen total de trabajo 1 L) accionado por una bomba centrífuga (RS Magnetic Coupling) con una velocidad de flujo de 2,5 $L \cdot min^{-1}$. La iluminación UV es proporcionada por una lámpara fluorescente de luz negra Philips TL 6W, 16 mm de diámetro, 210 mm de longitud, con una emisión máxima a 365-370 nm. La lámpara está colocada en el eje de la sección anular (**Figura 3.3**).

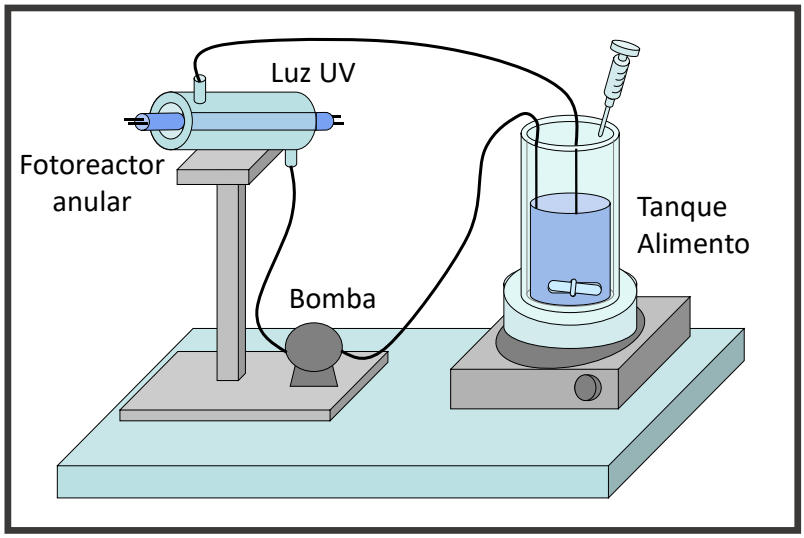


Figura 3.3. Esquema del reactor fotocatalítico anular (RF-A).

- **Reactor fotocatalítico tubular (RF-T)**

El reactor tubular construido durante el desarrollo de esta tesis, tiene un diámetro de 50 mm y una longitud de 220 mm, con un volumen iluminado de 430 mL. El reactor trabaja en modo de recirculación, conectado a un tanque agitado, siendo el volumen total de 1L. El caudal utilizado es de 2,5 $L \cdot min^{-1}$ (bomba centrífuga RS Magnetic Coupling). La iluminación es suministrada por 36 LEDs (LED Engin LZ1-00U600, emisión máxima a 365 nm, flujo radiante mínimo 410mW a 700mA), localizados en un tubo de aluminio reflector distribuidos en 4 columnas y 9 filas. El tubo metálico tiene un diámetro de 80 mm, quedando un espacio de aire entre los LEDs y el reactor que permite disipar parte del calor producido. Una imagen de este reactor se presenta en la **Figura 3.4**.

Los LEDs se encuentran colocados en una distribución alternada para aumentar la homogeneidad. El diseño permite conectar todos los LEDs en la mitad superior del reactor disminuyendo el volumen iluminado pero aumentando la intensidad de luz. La irradiancia puede ser controlada independientemente para cada grupo de 3 LEDs, utilizando para ello el equipamiento electrónico desarrollado por el grupo del Dr. Clarke en la Universidad de Bath dentro del proyecto PCATDES. Es importante indicar que este prototipo no incluye un sistema de refrigeración para los LEDs, lo que ha limitado su uso a valores por debajo del 20% de su máxima emisión para evitar daños.

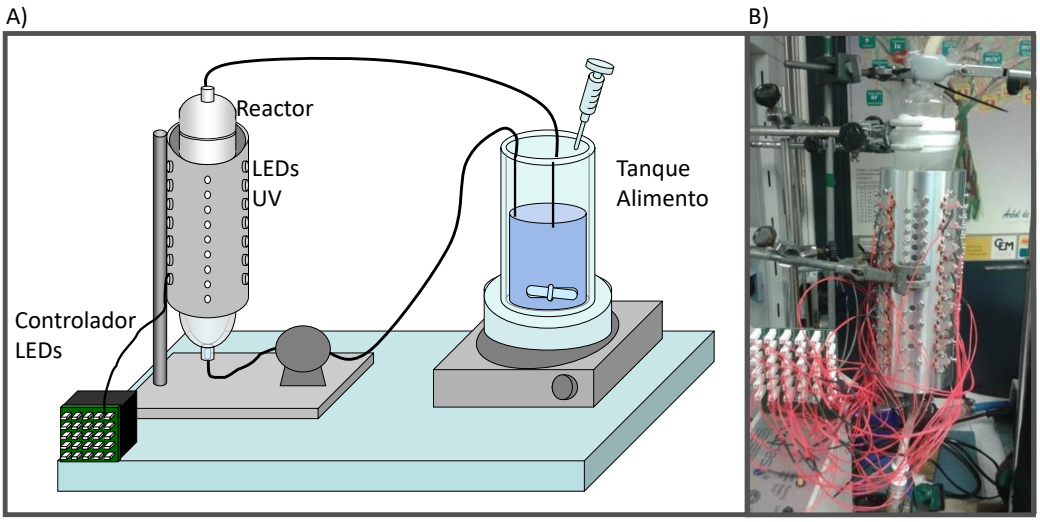


Figura 3.4. A) Esquema del reactor fotocatalítico tubular. B) Detalle del dispositivo de iluminación mediante LEDs.

- **Reactor fotocatalítico acoplado a un colector parabólico compuesto (RF-CPC)**

Se trata de un reactor tubular acoplado a un reflector CPC que puede ser utilizado tanto con fuentes de radiación solar simulada (lámpara de xenón XBO 5000W/H XL OFR, 6000 K) como luz solar natural (**Figura 3.5**). La lámpara utilizada en el simulador solar se encuentra dentro de un reflector parabólico (**Figura 3.5b**) específicamente diseñado para proporcionar una irradiación homogénea sobre la superficie de captación del colector. El reactor está constituido por un tubo de vidrio borosilicato 3.3 Duran con un diámetro interior de 26 mm y una longitud de 380 mm, ubicado en la línea focal del CPC (**Figura 3.5c**). La superficie del colector es de aluminio y debido a su geometría de doble parábola garantiza valores superiores al 85% de reflexión de luz directa hacia la tubería central [85]. El fluido es recirculado desde un tanque hasta las tuberías mediante una bomba centrífuga Model NX-50PX-X, Pan World Co., Ltd. El volumen irradiado es de 0,2 L, mientras que el volumen total de trabajo es de 1 L. El diseño de este reactor fue realizado en el marco

de una colaboración entre la URJC y la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT) dentro del proyecto EMBIOPHOTO[2].

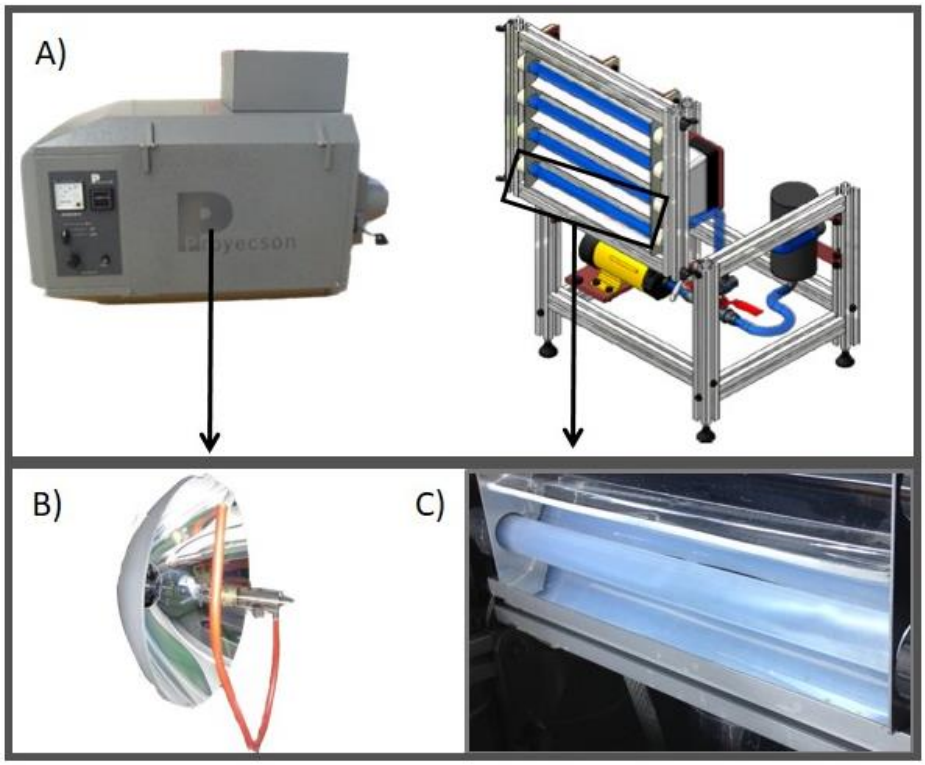


Figura 3.5. A) Simulador solar acoplado con el RF-CPC, B) lámpara de xenón y reflector parabólico, c) detalle del tubo del fotorreactor acoplado con el colector CPC.

3.2. MÉTODO VOLUMENES FINITOS

El programa utilizado para la simulación de reactores fotocatalíticos está basado en el método de los volúmenes de control finitos para discretizar y resolver numéricamente las ecuaciones diferenciales. Por discretización se entiende la aproximación de una variable continua en un número finito de puntos. El método de volúmenes finitos es un método alternativo a los de diferencias finitas y elementos finitos, siendo una de las técnicas de discretización más versátiles usadas en CFD. Está basado en dividir el dominio espacial del sistema en un número de volúmenes de control (también conocido como celdas o elementos), **Figura 3.6**, que no se solapan entre sí, en los que la variable de interés se encuentra en el centroide del volumen de control. De esta forma el volumen total definido resulta ser igual a la suma de los volúmenes de control considerados.

[2] *Eliminación de contaminantes químicos y biológicos emergentes mediante procesos integrados de biooxidación avanzada y fotocatálisis para la regeneración de agua* (EMBIOPHOTO). CTM2011-29143-C03-00.

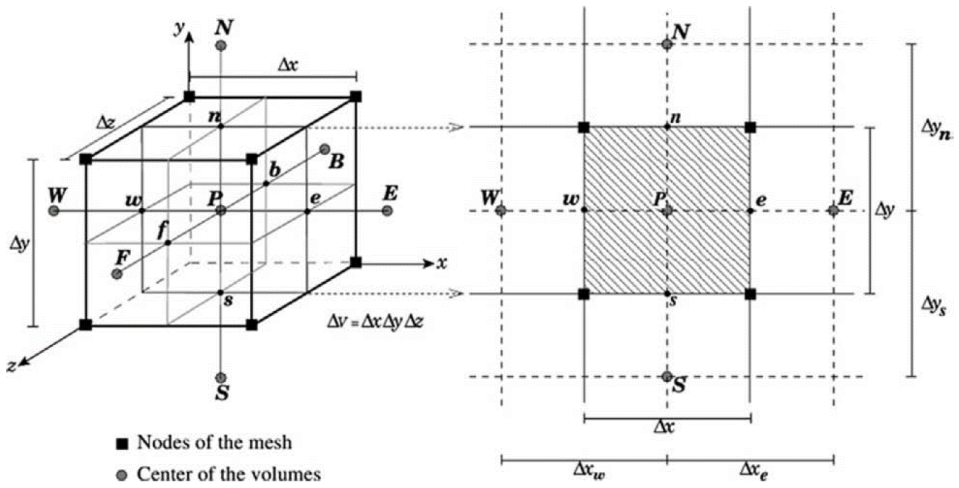


Figura 3.6. Volumen de control. Los cuadrados negros representan los nodos comúnmente usados en los métodos basados en diferencias finitas o elementos finitos. Los centros de los volúmenes (círculos) están numerados en letras mayúsculas. Las letras minúsculas representan las caras del volumen de control [86].

Una vez realizada la discretización, el siguiente paso es la integración de la forma diferencial de las ecuaciones que vayan a utilizarse sobre cada volumen de control, lo cual produce como resultado una versión algebraica de la ecuación que puede ser resuelta matricialmente. La característica más atractiva del método de volúmenes finitos es que la solución resultante satisface la conservación de magnitudes tales como la masa, cantidad de movimiento, energía y especies. Esto se cumple en cada volumen de control, así como en todo el dominio computacional y para cualquier número de volúmenes de control (tamaño de malla).

3.2.1. La importancia del mallado

Como se ha comentado, el primer paso en la aplicación de la dinámica de fluidos computacional basada en volúmenes finitos, consiste en la discretización espacial del dominio. La malla debe ser capaz de resolver los fenómenos físicos a estudiar, tener una calidad razonable para que el cálculo no falle, permitir la simplificación de la geometría basada en las ecuaciones a resolver, y debería proporcionar una solución independiente del número de elementos. Básicamente, existen dos tipos de mallado (**Figura 3.7**):

- Mallados estructurados: En los que cada punto de la malla está inequívocamente identificado por un índice triple (*i, j, k*), en tres dimensiones, y el borde de las celdas forma líneas continuas de mallado, mejorando la conectividad entre celdas adyacentes.
- Mallados no estructurados: Las celdas y los nodos de la malla no tienen un orden particular, es decir, las celdas o nodos cercanos a uno dado, no pueden identificarse directamente por sus índices [87].

Figura 3.7. Ejemplo de mallado estructurado y no estructurado.

La opción de usar un mallado estructurado o no, es muy dependiente del fenómeno físico a estudiar y una de las primeras decisiones a tomar. Para geometrías complejas, los algoritmos de mallados no estructurados suelen ser mucho más rápidos que la generación de una malla estructurada. Sin embargo, si la geometría sólo se modifica ligeramente a partir de una geometría previamente existente con mallado estructurado, entonces la generación estructurada puede ocurrir muy rápidamente. Para problemas simples, el uso de un mallado estructurado es generalmente más preciso que uno no estructurado, pero en flujos complejos, la adaptabilidad del mallado no estructurado suele llevar a soluciones más precisas debido a la oblicuidad o falta de simetría de la cuadrícula.

Durante mucho tiempo, el mallado estructurado había requerido de menos tiempo de computación, porque los algoritmos hasta ahora habían resultado más eficientes [88], pero muchas programas de generación de mallado, entre ellos *Ansys Meshing*, utilizan ya por defecto mallados no estructurados optimizados [89]. Este programa puede utilizar elementos triangulares y cuadriláteros (o una combinación de ambos) en 2D, y tetraédricos, hexaédricos, pirámides y elementos de cuña (o una combinación de estos) en 3D. Esta flexibilidad permite seleccionar la topología de malla que es más adecuada para una aplicación en particular. Las variables, dependiendo del método que se emplee, pueden ser definidas en el centro del elemento o en el centro de las caras.

Mallado conforme

Cuando la geometría está formada por varias regiones o dominios (por ejemplo, una región comprendida por el medio de reacción delimitado por las paredes del reactor, y otra región el aire que separa el reactor de la fuente de iluminación), las paredes fronteras entre regiones (interfaces) pueden gestionarse de diversas maneras. Una de ellas es a través de un concepto denominado "partes de cuerpo múltiple", que se aplica al engranar el algoritmo de mallado y asigna a las paredes frontera entre regiones un mallado conforme, en el que los mismos nodos están compartidos entre las dos regiones. Cuando este concepto no se utiliza, las localizaciones de los nodos en la pared frontera de cada región no son idénticas (mallado no conforme). Estas paredes deben conectarse a través de su declaración como interfaz y los flujos calculados a través de las paredes sean asignados de una malla a la otra. El mallado conforme, esquematizado en la **Figura 3.8**, es la forma más precisa de conectividad entre regiones, el mallado no conforme, reduciría la complejidad del mallado pero aumentaría el error, al menos localmente [90]. Además, es

más sencillo al no requerir la declaración de la interfaz, por lo que ha sido utilizado en todas las mallas realizadas en este trabajo.

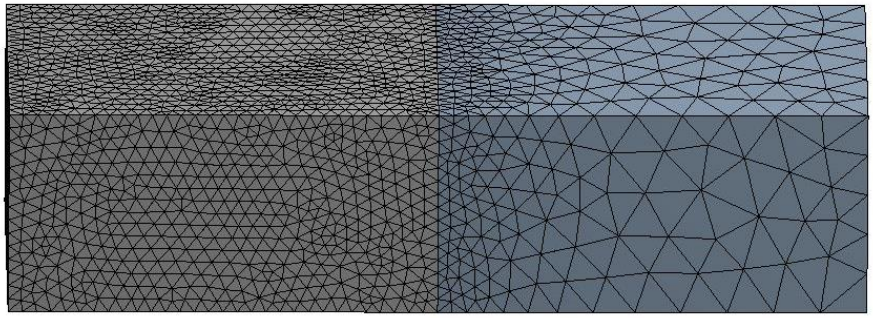


Figura 3.8. Ejemplo de mallado no estructurado conforme entre regiones.

Independencia del mallado

De manera general, a medida que aumenta el número de celdas utilizadas para aproximar la solución continua de las ecuaciones, también aumenta la precisión del método CFD utilizado para calcular la solución real, pero aumenta el coste computacional requerido para obtener la solución. La **Figura 3.9** muestra un ejemplo de cómo, en el cálculo de la radiación, un número de celdas inadecuado puede resultar en soluciones en las que existan direcciones preferentes no reales en una emisión isotrópica. Al aumentar las celdas se obtiene un resultado más uniforme en todas las direcciones radiales.

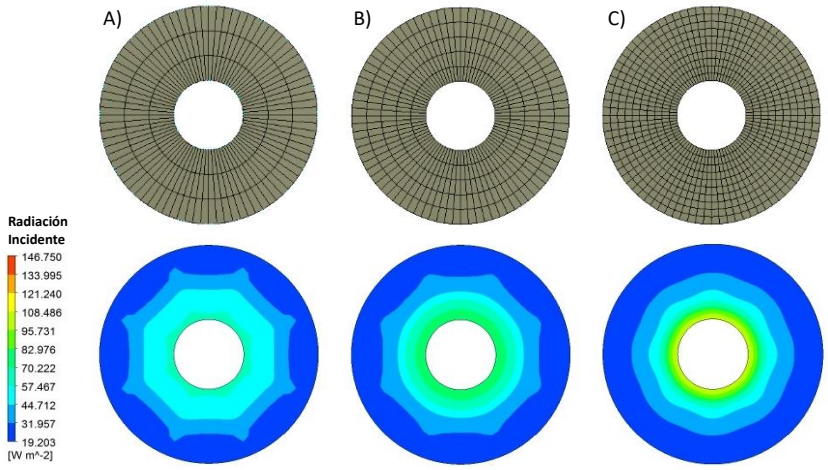


Figura 3.9. Efecto del aumento del número de celdas en el transporte radiativo. El círculo interno es la superficie emisora isotrópica.

En la práctica, la independencia del mallado es un equilibrio entre obtener una solución suficientemente precisa, y utilizar la menor cantidad de recursos computacionales. El modelado de reactores fotocatalíticos requiere además una segunda discretización espacial debido a la resolución del transporte radiativo, lo que incrementará considerablemente el número de cálculos al multiplicarlos por $n \times n$ discretizaciones angulares. En un apartado

posterior se explicará más detalladamente el significado de esta discretización responsable de que la optimización del número de celdas sea especialmente necesaria para poder resolver las ecuaciones en un tiempo razonable.

La **Figura 3.10** muestra como ejemplo los diferentes mallados realizados en uno de los reactores utilizados en la presente Tesis Doctoral. El mallado es predominantemente tetraédrico, ya que esta geometría se adaptaba con más facilidad a la superficie cóncava que define la geometría. A medida que el número de celdas aumenta, la distribución de la radiación incidente obtenida en el interior se vuelve más simétrica, la solución física esperada.

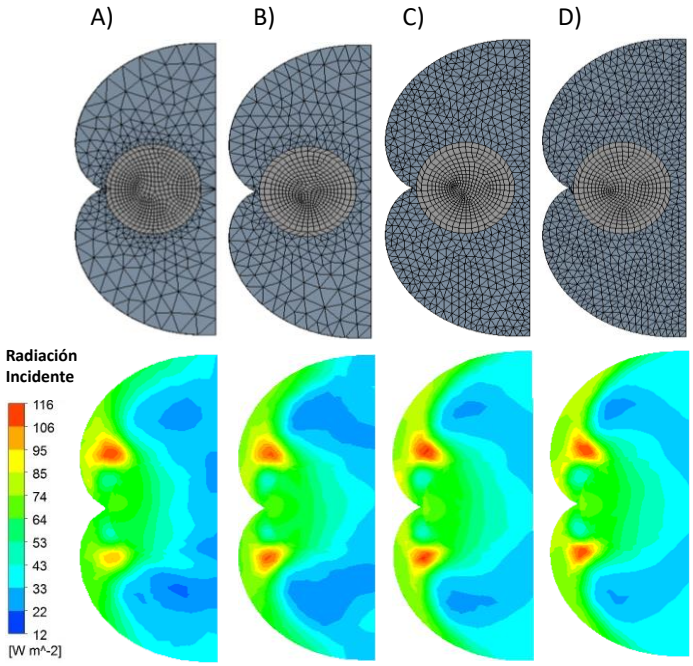


Figura 3.10. Efecto del aumento del número de celdas en el transporte radiativo. A) 235940 celdas, B) 413483, C) 585556 y D) 634149.

La **Tabla 3.1** recoge los valores numéricos obtenidos con los diferentes mallados de la radiación incidente promedio en todo el volumen del tubo de reacción, y del flujo de radiación neto, que será la suma de todas las superficies externas del colector, por lo que cumpliendo el balance de energía, su valor neto debe ser igual a 0. Es posible comprobar que el valor de radiación incidente promedio en el reactor aumenta ligeramente con la resolución del mallado hasta la malla realizada con 585556 celdas y que para la malla con refinamiento superior vuelve a descender. En cualquier caso, el cambio en el resultado para estas densidades de mallado utilizado, es inferior a un 0.5%. Por otro lado, el flujo de radiación neto para todos los casos es aproximadamente igual a cero. Se ha seleccionado la malla 3, que dispone de 585556 celdas, porque al aumentar el número de celdas por encima de ese valor apenas se modifica la distribución de luz obtenida (ver

Figura 3.10c y **Figura 3.10d)**. Un procedimiento similar se ha realizado en los modelos realizados en este trabajo.

Tabla 3.1. Influencia del número de celdas en el campo de radiación UV.

Malla	Número de celdas	Radiación incidente (W/m²)	Flujo de radiación neto (W)
1	235940	50,39	$-1{,}46\cdot10^{-5}$
2	413483	50,48	$-5.83\cdot10^{-6}$
3	585556	50,57	$7{,}06\cdot10^{-6}$
4	634149	50,32	$1{,}68\cdot10^{-5}$

3.2.2. Métodos de interpolación

Los valores calculados pueden almacenarse en el centro de las celdas, o en las caras. Por defecto, *Ansys Fluent* guarda los valores discretos de los escalares calculados en el centro de las celdas. Sin embargo, los valores en las caras de las celdas se necesitan para el cálculo de los términos convectivos. Interpolar consiste en asignar el valor de la variable estudiada en una cara, a partir de los valores calculados en las celdas cercanas.

Todas las simulaciones se han realizado usando interpolaciones de segundo orden, para las componentes de la velocidad x, y, z, la turbulencia (si la hay), la radiación, la presión y las especies. Por ejemplo, si suponemos una distribución de velocidades en una serie de celdas adyacentes (**Figura 3.11**), el primer orden de interpolación (UpWind), uno de los métodos de interpolación más sencillo, consiste en tomar directamente el valor de la celda adyacente (sin interpolar), en concreto, de la celda anterior:

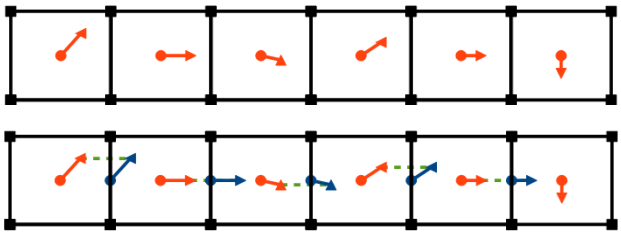


Figura 3.11. Esquema de interpolación de primer orden.

El segundo orden de interpolación utilizado (Linear UpWind, **Figura 3.12**), considera el gradiente formado por las dos celdas anteriores:

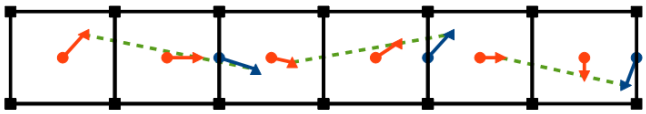


Figura 3.12. Esquema de interpolación de segundo orden.

Las simulaciones en segundo orden, mejoran la precisión del resultado, pero dificultan la convergencia. En base a trabajos publicados en la bibliografía, este orden de interpolación es suficiente para la resolución de las ecuaciones que describen los procesos fotocatalíticos

[72]. *Ansys Fluent* tiene disponibles, otros esquemas de interpolación más complejos, además de una serie de esquemas de interpolación para la presión. Según el propio manual del programa, para la mayoría de los casos en los que no existan rotaciones o gradientes elevados, el esquema estándar de interpolación de la presión es aceptable. El método de interpolación estándar interpola la presión sobre las caras utilizando los valores del centro de la celda, interpolando por el método de diferencias centrales, que utiliza los valores de presión de las celdas anterior y posterior.

Una vez definido el mallado, el siguiente paso en la simulación será establecer las ecuaciones que definen el modelado de los reactores fotocatalíticos. Esto incluirá los modelos que definen la fluidodinámica del reactor, el transporte de radiación, la reacción química y la conservación de especies, cuyo término de velocidad de reacción deberá ser dependiente de la energía absorbida en el volumen de reactor considerado (VREA).

3.3. MODELADO DE LA FLUIDODINÁMICA

Realizar la simulación de la fluidodinámica es el primer paso en el modelado de los reactores fotocatalíticos. La caracterización del campo de velocidades es un paso muy importante para calcular la distribución de catalizador en el reactor en suspensión debido a la posible existencia de zonas no uniformes. Para fotorreactores monofásicos, las ecuaciones clásicas de Navier-Stokes son adecuadas para el cálculo de la fluidodinámica [72]. Los reactores utilizados en la presente Tesis Doctoral, trabajan en condiciones hidrodinámicas diferentes entre sí, pero en general, describen geometrías sencillas. Los reactores RF-A y RF-T tienen un valor del número de Reynolds promedio en el reactor de 665 y 704 respectivamente, resultando en un flujo principalmente laminar (como se verá, la geometría del reactor anular ocasiona regiones de gran mezcla). En cambio, el reactor RF-CPC presenta un valor promedio del número de Reynolds de 10140, por lo que fue simulado usando un modelo turbulento.

3.3.1. Ecuaciones de continuidad y conservación del momento

Los cálculos hidrodinámicos en los reactores utilizados se han realizado en estado estacionario, suponiendo un comportamiento pseudo-homogéneo, por medio de la resolución de la ecuación de continuidad [Ec. 3.1] y la resolución de las tres dimensiones de la clásica ecuación de Navier-Stokes [Ec. 3.2]:

$$\nabla(\rho\bar{v})=0 \qquad \text{[Ec. 3.1]}$$

$$\nabla\cdot(\rho\overline{vv})= -\nabla P+\nabla\cdot\bar{\bar{\tau}}+\rho\vec{g} \qquad \text{[Ec. 3.2]}$$

donde ρ, $\overline{v}$, P, $\overline{\overline{\tau}}$ y $\vec{g}$ son la densidad del fluido, el vector de velocidad, presión, tensor de esfuerzos viscosos y aceleración de la gravedad, respectivamente. Estas ecuaciones, combinadas con las leyes de la viscosidad de Newton como una ecuación constitutiva para relacionar el tensor de esfuerzos con el movimiento del fluido continuo, permiten calcular el campo de velocidad dentro del reactor.

La resolución de este tipo de ecuaciones sigue representando uno de los problemas más complicados desde el punto de vista analítico y numérico en mecánica de fluidos para geometrías complejas. No se ha desarrollado una solución analítica del sistema de ecuaciones diferenciales no lineales. Sin embargo, pueden resolverse numéricamente utilizando el método de volúmenes finitos basado en el esquema de discretización descrito anteriormente.

La presión, que está presente en las tres ecuaciones de Navier Stokes (una para cada componente direccional del vector velocidad), y es dependiente del módulo de la velocidad a través de la ecuación de conservación, se resuelve mediante el acoplamiento de la velocidad y la presión para flujo incompresible. El algoritmo de resolución utilizado para este acoplamiento, (SIMPLE, del inglés, *Semi-implicit, linked equations*) supone inicialmente una presión, calcula la velocidad y comprueba que el flujo de salida sea idéntico al de entrada. Si el flujo de salida es mayor, reduce la presión o la aumenta en caso contrario.

3.3.2. Modelado de la turbulencia

El modelado de regímenes turbulentos es un tema complejo debido a las muchas escalas de longitud que presentan los movimientos turbulentos, y requiere la resolución de ecuaciones adicionales a las del régimen laminar (Navier-Stokes). Resolver todas las escalas de longitud turbulentas requeriría tiempos computacionales muy altos y para la mayoría de las aplicaciones de ingeniería es innecesario resolver los detalles de las fluctuaciones turbulentas. El modelo utilizado en esta Tesis Doctoral reduce la cantidad de detalles de resolución, resolviendo Navier–Stokes con Reynolds promediados (modelos RANS). Se utiliza un modelo de turbulencia específico que permite el cálculo del flujo promedio sin calcular primero la dependencia completa temporal del campo de velocidades. El cálculo de cómo la turbulencia afecta al flujo, se realiza a través del esfuerzo de Reynolds, componente del tensor de tensiones obtenido de la resolución de las ecuaciones de Navier-Stokes utilizando el valor de Reynolds promediado.

Dentro de los modelos RANS disponibles, se ha utilizado el modelo de turbulencia *k-ε* estándar. Los modelos *k-ε*, son modelos de turbulencia de dos ecuaciones que permiten determinar la longitud turbulenta y la escala de tiempo resolviendo dos ecuaciones de transporte separadas, para la energía cinética de turbulencia (*k*) y para su tasa de disipación (*ε*). El modelo estándar *k-ε* es el modelo de turbulencia más adoptado para los reactores fotocatalíticos [72]. Sin embargo, el modelo asume la viscosidad turbulenta como una

cantidad escalar isotrópica, suponiendo que el flujo es totalmente turbulento y despreciando los efectos de la viscosidad molecular. Por tanto, el modelo sólo es válido para flujos completamente turbulentos. La ecuación 3.3 describe el transporte de la energía y la ecuación 3.4, el de la tasa de disipación. Por otro lado, la viscosidad turbulenta (*Eddy viscosity*) se modela usando la Ec.3.5 [91].

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_j}\right] + G_k + G_b - \rho\varepsilon - Y_M + S_k \qquad \text{[Ec. 3.3]}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}\right] + C_{1\varepsilon}\frac{\varepsilon}{k}(G_k + C_{3\varepsilon}G_b) - C_{2\varepsilon}\rho\frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon \qquad \text{[Ec. 3.4]}$$

$$\mu_t = \rho\,\frac{C_\mu \cdot k^2}{\varepsilon} \qquad \text{[Ec. 3.5]}$$

Donde:

- G_k representa la generación de la energía cinética turbulenta debido a los gradientes de velocidad.
- G_b es la generación de energía cinética debido a la fuerza gravitacional y/o a gradientes de temperatura.
- Y_M representa la contribución de la dilatación fluctuante de la compresibilidad en la tasa global de disipación.
- σ_k y σ_ε son los números de Prandtl turbulento para k y ε respectivamente.
- $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$, y $C_{3\varepsilon}$ son constantes empíricas del modelo, que pueden obtenerse de la bibliografía [91].
- Por último S_k y S_ε son términos para contribuciones definidas por el usuario.

3.3.3. Expresiones para el cálculo del perfil de velocidades en tubos lisos.

En los reactores estudiados, al poseer geometrías relativamente sencillas, como la geometría tubular y anular, el perfil de velocidades obtenido puede compararse con expresiones teóricas para flujos plenamente desarrollados.

Para una tubería lisa, en régimen laminar, la velocidad a lo largo de la posición radial puede calcularse como:

- Geometría anular:

$$V_z = \frac{(P_0 - P_l)r_0^2}{4\mu l}\left[1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + \left(\frac{1-\kappa^2}{\ln(1/\kappa)}\right)\ln\left(\frac{r}{r_0}\right)\right] \qquad \text{[Ec. 3.6]}$$

ó

$$V_z = \frac{(P_0 - P_l)R^2}{8\mu l}\left[\left(\frac{1-\kappa^4}{1-\kappa^2}\right)^2 - \left(\frac{1-\kappa^2}{\ln(1/\kappa)}\right)\right] \qquad \text{[Ec. 3.7]}$$

Donde r_o,r_i, μ , l son el radio interno del cilindro externos y el radio externo del cilindro interno, la viscosidad del fluido y la longitud del reactor, respectivamente. P_0 y P_l representa la presión en la sección de entrada y salida del anillo. κ es un ratio adimensional (r_i/ r_o).

- Geometría tubular:

$$V_z = 2\,\overline{V}\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \qquad \text{[Ec. 3.8]}$$

Donde $\overline{V}$ es la velocidad media, y R el radio del tubo. Más detalles de estas expresiones, pueden encontrarse en Bird y col. [92].

A diferencia del flujo laminar, las expresiones para el cálculo del perfil turbulento, son ecuaciones semi-empíricas con constantes determinadas a partir de datos experimentales. Se han utilizado las ecuaciones de Karman, cuya descripción detallada se encuentra, por ejemplo, en el libro de Costa y col. [93]. Por otro lado, la longitud de entrada, que aproximaría la distancia a la que se espera encontrar el flujo plenamente desarrollado en un conducto, en régimen laminar se ha calculado como [93]:

$$\frac{L_E}{D} = 0{,}065 \cdot Re \qquad \text{[Ec. 3.9]}$$

Donde D es el diámetro (5 cm) y Re el número de Reynolds obtenido. En régimen turbulento, se ha utilizado la aproximación de Nikuradse [94].

$$L_E = 40D \qquad \text{[Ec. 3.10]}$$

3.4. MODELADO DEL TRANSPORTE DE RADIACIÓN

Además de los aspectos convencionales del diseño de reactores químicos, tales como mezcla, transferencia de masa, la cinética de la reacción, o la distribución del catalizador, en el modelado de reactores fotocatalíticos la iluminación del catalizador constituye un factor trascendental. La descripción rigurosa de la cinética del proceso fotocatalítico requiere la inclusión en el modelo de la velocidad de absorción de fotones, que raramente es uniforme en todo el volumen del reactor precisamente debido a que la absorción de radiación reduce la radiación incidente disponible. La utilización de modelos computacionales permite el modelado del transporte de radiación en medios heterogéneos tales como suspensiones de TiO_2, cuyo cálculo es matemáticamente muy complejo debido a la presencia simultánea de procesos volumétricos de absorción y de dispersión de radiación.

3.4.1. Ecuación de transferencia de radiación

El modelado de reactores fotocatalíticos requiere la resolución de la ecuación de transferencia radiativa (*Radiative Transfer Equation*, RTE). Esta ecuación integro-diferencial

describe la variación de la intensidad de radiación monocromática en cada dirección, con su correspondiente pérdida de energía debido a absorción y dispersión en otras direcciones, así como la ganancia de energía recibida por dispersión desde otras direcciones y por emisión.

Considerando la suspensión de catalizador en el reactor como un medio pseudo-homogéneo, y suponiendo que la emisión de radiación se puede despreciar a las bajas temperaturas de operación de los procesos fotocatalíticos, la RTE tiene la forma siguiente [95]:

$$\frac{\mathrm{d}I_{\lambda,\underline{\Omega}}}{\mathrm{d}s} = \underbrace{-\kappa_\lambda\, I_{\lambda,\underline{\Omega}}}_{\text{Absorción}} \underbrace{-\sigma_\lambda\, I_{\lambda,\underline{\Omega}}}_{\text{Dispersión Saliente}} + \underbrace{\frac{\sigma_\lambda}{4\pi}\int_{\Omega'=4\pi} p\left(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}\right) I_{\lambda,\underline{\Omega}'}\, d\Omega'}_{\text{Dispersión Entante}} \qquad \text{[Ec.3.11]}$$

donde $I_{\lambda,\underline{\Omega}}$ es la intensidad de los fotones con longitud de onda λ, propagada en la dirección $\underline{\Omega}$, κ_λ es el coeficiente de absorción volumétrico, σ_λ es el coeficiente de dispersión volumétrico, y $p\left(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}\right)$ es la función de fase, que describe la distribución direccional de la radiación dispersada.

La resolución de esta ecuación, permite la evaluación del campo de radiación en cualquier punto del reactor. Una vez que se conocen las intensidades, la radiación incidente en cualquier punto puede ser obtenida por la integral en todas las direcciones:

$$G_{\lambda(s)} = \int_{\Omega=0}^{\Omega=4\pi} I_\lambda(\Omega)\, d\Omega \qquad \text{[Ec.3.12]}$$

Si la fuente de emisión es monocromática, la velocidad volumétrica de absorción de energía (VREA, e^a), en cualquier punto está dada por:

$$e_\lambda^a = \kappa_\lambda G_\lambda \qquad \text{[Ec.3.13]}$$

Si la fuente de emisión es policromática, la radiación es emitida en diferentes intervalos de longitud de onda. Como consecuencia de ello, el valor de VREA debe ser calculado a partir de la integración de la ecuación anterior en todo el intervalo de longitudes de onda donde existe solapamiento entre el espectro de emisión de la fuente de iluminación y el espectro de absorción del catalizador:

$$e^a = \int_{\lambda min}^{\lambda max} e_\lambda^a d\lambda \qquad \text{[Ec.3.14]}$$

Debido a la propia naturaleza del proceso, la radiación incidente en un reactor en suspensión varía con la posición y la distancia a la fuente de emisión, la $<e^a>$ promediada en volumen, es un término importante que se usa en el modelado cinético de la degradación de contaminantes. Se calcula como:

$$< e^a > = \frac{1}{V_R}\int_{V_R} e^a dV_R \qquad \text{[Ec.3.15]}$$

Donde V_R es el volumen de reacción. Además, se puede hablar de la velocidad volumétrica de absorción de fotones (*Volumetric Rate of Photon Absorption*, VRPA), que es el término comúnmente usado cuando la radiación incidente es expresada en términos de Einstein·s^{-1}·m^{-3} o moles de fotones·$s^{-1}m^{-3}$ en lugar de W·m^{-3}.

3.4.2. Método de la ordenada discreta

La resolución numérica de la RTE se llevó a cabo utilizando el método de la ordenada discreta (*Discrete Ordinate Method*, DOM). *Ansys Fluent* posee diferentes modelos de cálculo de la radiación, más simplificados, pero sólo este modelo permite definir los procesos ópticos considerando diferentes longitudes de onda, así como incluir el efecto de la dispersión, la absorción y la emisión de radiación en medios y superficies. Se trata del método más riguroso, válido para toda la gama de espesores ópticos, y permite la solución del transporte de la radiación a través de paredes semitransparentes.

El método DOM resuelve la RTE para un número finito de ángulos sólidos discretos, cada uno asociado con un vector de dirección. Cuando se utiliza este método, la discretización espacial de la región de cálculo se toma directamente de la topología del mallado. Sin embargo, la discretización direccional para la evaluación de la RTE se especifica explícitamente mediante el uso de una discretización angular, introducida por el usuario. Cada octante del espacio angular 4π es discretizado en $N_\theta x N_\phi$ ángulos sólidos, llamados ángulos de control. Estos ángulos corresponden a los ángulos polar y azimutal respectivamente y conforman las direcciones sobre las que es resuelta la RTE. La selección de la discretización angular debe estudiarse con cuidado para cada fuente de emisión modelada, puesto que, junto con una adecuada selección del mallado, debe ser suficiente para capturar correctamente la forma de la emisión. La **Figura 3.13** muestra un ejemplo de diferentes discretizaciones. En la mayoría de las simulaciones presentadas en esta Tesis Doctoral, se han utilizado discretizaciones superiores a 10x10. Sin embargo, cuando el número de celdas es también elevado, el tiempo de cálculo computacional puede volverse excesivo, debiendo encontrarse un equilibrio entre número de celdas y discretización angular.

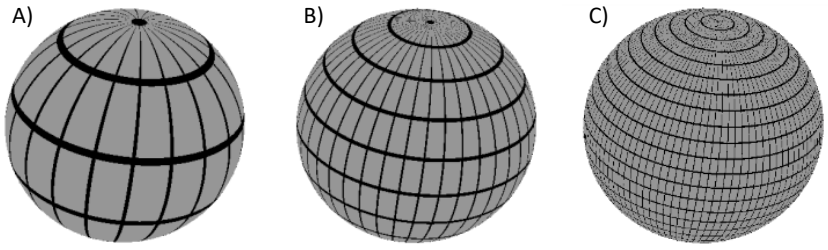


Figura 3.13. Direcciones establecidas en la esfera para diferentes discretizaciones angulares. A) 5 x 5, B) 10 x 10, C) 25 x 25.

A su vez, los ángulos de control podrían dividirse en $N_{\theta_p} x N_{\phi_p}$ pixeles (**Figura 3.14**), para una discretización aún mayor, la energía contenida en cada pixel es considerada como entrante o saliente a la cara. No formarían direcciones nuevas, si no que se utilizarían exclusivamente en los cálculos convectivos. Al haberse establecido ya una discretización direccional suficiente precisa, no ha sido necesario realizar la pixelación.

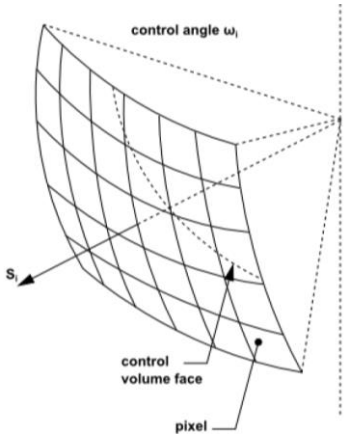


Figura 3.14. Pixelación del ángulo de control.

3.4.3. Propiedades ópticas del TiO_2

Los coeficientes de dispersión y absorción, junto con la función de fase son propiedades ópticas del fotocatalizador que juegan un papel muy importante en el diseño general de un fotorreactor. Debido a que la resolución de la ecuación de transferencia de radiación para cada longitud de onda, resulta computacionalmente complejo, para las fuentes de emisión utilizadas que son esencialmente monocromáticas con un pico de emisión estrecho y definido en 365 nm (esto es así en la lámpara fluorescente utilizada y en los dispositivos LEDs, como se verá posteriormente), se ha utilizado el valor de absorción y dispersión del catalizador TiO_2, promediados a la longitud de onda 365 nm. Los valores han sido obtenido de bibliografía para TiO_2 Evonik P25 en suspensión acuosa [96]. La absorción volumétrica y los coeficientes de dispersión (en m^{-1}) se calcularon multiplicando los valores específicos correspondientes, κ_λ^*($m^2 \cdot g^{-1}$), por la concentración de catalizador (C_{cat}, en $g \cdot m^{-3}$), como se muestra en las siguientes expresiones:

$$\kappa_{365} = 0{,}867 \times C_{cat} \qquad \text{[Ec. 3.16]}$$

$$\sigma_{365} = 4{,}655 \times C_{cat} \qquad \text{[Ec. 3.17]}$$

La lámpara de xenón utilizada como simulador solar, sin embargo, emite en un intervalo espectro más amplio, por lo que se ha simulado en tres intervalos de absorción/emisión diferentes: 320-350 nm, 350-370 nm y 370-400 nm. En este caso, se ha utilizado el valor de las propiedades ópticas promediados en cada intervalo establecido, cuyos detalles se encuentran en el apartado 3.6.1. Modelado de las fuentes de emisión.

La función de fase, $p_\lambda(\Omega' \rightarrow \Omega)$, es una función normalizada de probabilidades que describe la distribución direccional de la radiación dispersa. Satuf y col. [97], propusieron el uso de la función de fase de *Henyey-Greenstein* como una elección óptima para la descripción de fenómenos complejos de dispersión múltiple en sistemas fotocatalíticos usando un solo parámetro, g_λ, llamado factor de asimetría. Esta función está dada por la siguiente ecuación:

$$p_\lambda(\theta) = \frac{1}{4\pi} \frac{(1-g_\lambda^2)}{(1+g_\lambda^2-2g_\lambda \cos\theta)^{\frac{3}{2}}} \qquad \text{[Ec. 3.18]}$$

La característica principal de esta ecuación es que un solo parámetro es capaz de representar comportamientos muy diferentes, desde dispersión isotrópica simple ($g = 0$, $p\lambda = 1$) a diferentes formas de dispersión predominantemente hacia delante ($g > 0$) o hacia atrás ($g < 0$), como se representa en la **Figura 3.15**. Para las simulaciones realizadas con radiación monocromática a 365 nm se ha utilizado un valor promedio de $g_{\lambda 365}$= 0,528, obtenido de la bibliografía [95].

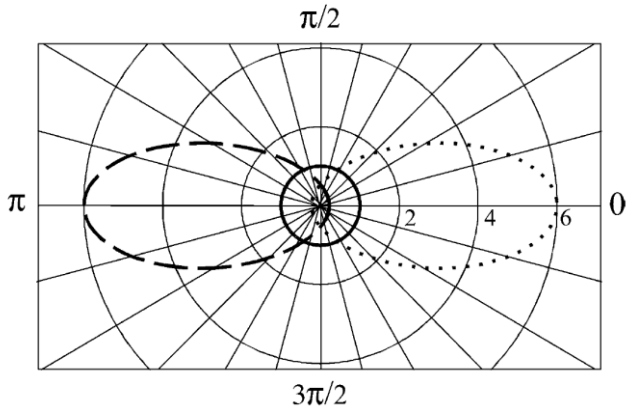


Figura 3.15. Distribución de las probabilidades de dispersión en función del ángulo según la función de fase de *Henyey-Greenstein* para diferentes valores de gλ; Línea continua, gλ = 0,0; Línea discontinua, gλ = -0,5; Línea de puntos, gλ = 0,5 [97].

Desafortunadamente, esta función de fase no se encuentra disponible de forma nativa en *Ansys Fluent*, por lo que ha sido necesario desarrollar un subprograma con una función definida por el usuario (*User Defined Function*, UDF). Las UDFs incluyen, en primer lugar, los archivos cabecera a los que debe llamar el compilador y que contienen las declaraciones de clases, objetos y funciones que pueden utilizarse. Las UDFs, pueden interpretarse o compilarse, junto con estos archivos cabecera. La **Tabla 3.2** muestra la UDF utilizada para el cálculo de la función de fase de *Henyey-Greenstein*.

Tabla 3.2. UDF utilizada para el cálculo de la función de fase de Henyey-Greenstein.

```
#include"udf.h"

DEFINE_SCAT_PHASE_FUNC(hgscat,c,f)
  {
  real p = 0.;
  real g = 0.5161;
  p = (1-pow(g,2.0))/pow((1+g*g-2*g*c),1.5);
  return(p);
  }
```

3.5. MODELADO DE LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA Y EL TRANSPORTE DE MATERIA

Por último, la simulación CFD requiere la resolución de los balances de materia de cada especie en estado no estacionario incluyendo no solamente la transferencia de materia por mecanismos de difusión y convección sino también el término de reacción química.

Para cada especie química individual *i* en el dominio computacional, la ecuación de conservación de la masa se puede expresar como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla(\rho \bar{v} Y_i) = \nabla J_i + R_i \qquad \text{[Ec. 3.19]}$$

Donde Y_i es la fracción de *i* en la mezcla, J_i es su flujo difusivo y R_i su velocidad de producción. El vector de velocidad, $\bar{v}$, acopla los balances de materia a los cálculos de la hidrodinámica. El flujo por difusión se puede estimar usando la primera ley de Fick de la difusión:

$$J_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i \qquad \text{[Ec. 3.20]}$$

Al tratarse de un proceso fotoactivado, el término de reacción química del balance de materia debe incorporar el modelo cinético intrínseco de la reacción que tiene en cuenta la absorción de radiación de forma explícita. *Ansys Fluent* solamente incorpora de forma nativa modelos cinéticos de reacciones termoactivadas, por lo que nuevamente ha sido necesario desarrollar subrutinas de código propio para poder realizar el acoplamiento entre el transporte de radiación y la reacción química (**Tabla 3.3**).

Tabla 3.3. UDF utilizada para el cálculo de la velocidad de reacción por medio de un modelo cinético intrínseco que considera de forma explícita la absorción de radiación.

```
#include"udf.h"
#include"sg_disco.h"
#define C_DO_IRRAD(c,t,nb)C_STORAGE_R_XV(c,t,SV_DO_IRRAD,nb)

real alpha = 3.17e-10; /*Constante modelo cinético para baja intensidad*/
/* real alpha1 = 5.12e-7; Constantes de modelo cinético intensidades elevadas*/
/* real alpha2 = 1.13e-3;*/
real coeff = 86.7;
real IncRad = 0.;

DEFINE_VR_RATE(velocidad1,c,t,r,wk,yk,rr,rr_t)
        {
        IncRad = C_DO_IRRAD(c,t,0); /*Acceso a la radiación incidente calculada*/
        *rr = IncRad *coeff*alpha; /*Velocidad de reacción*/
        /*  o su versión
        *rr = alpha1*(-1+ sqrt(1+alpha2*IncRad*coeff)); */
        *rr_t = *rr; /*Velocidad de reacción si el flujo es turbulento*/
        }
```

Recirculación de la corriente producto

Los reactores estudiados trabajan en recirculación, utilizando un tanque de almacenamiento, por lo que debe introducirse en el programa un código que permita que la mezcla de la corriente de salida se relacione con la entrada al reactor. El efecto que tiene lugar en el tanque de almacenamiento también se introdujo en el modelo mediante la Ec.2.17:

$$Y_i = \frac{Y_{i_out} \cdot \Delta t + \tau \cdot Y_{i_in}}{\Delta t + ST} \qquad \text{[Ec. 3.21]}$$

donde Y_i es la fracción en la entrada de cada especie cada paso de tiempo en el tanque, ST es el tiempo espacial en el depósito reservorio y Δt es el intervalo de tiempo de cálculo en la simulación(1 s). El tiempo espacial (ST), será el tiempo que transcurrirá entre la entrada del fluido por la tubería de entrada proveniente del tanque alimentador, a su salida de nuevo al tanque de alimento, calculado como el volumen del reactor más las tuberías entre el caudal de mezcla.

En el código de la recirculación, tanto para el formaldehído como para el metanol se calculan las composiciones debidas a la mezcla con la fracción correspondiente al tanque de recirculación. Para reproducir las condiciones de aireación en los tanques de recirculación, el valor de oxígeno a la entrada tras la recirculación ha sido fijado en un valor de 9,1 ppm ($9{,}1 \cdot 10^{-6}$ $g_{O2} \cdot g^{-1}$), la concentración de saturación del oxígeno en agua a temperatura ambiente. Las tablas **Tabla 3.4** y **Tabla 3.5** muestran el código de las UDFs desarrolladas. La primera función (**Tabla 3.4**) calcula la concentración promedio en la cara de salida del reactor, aplica a cada especie química la ecuación 3.21, y almacena el resultado en un campo de memorias escalares. Esta función, ha de ser compilada y cargada antes de la simulación. La segunda función (**Tabla 3.5**) lee los valores de las memorias, y

los asigna como condición de contorno a la sección de entrada, antes del primer cálculo para cada nuevo paso de tiempo. Esta función no requiere ser compilada y puede interpretarse en tiempo de ejecución.

Tabla 3.4. UDF utilizada para el simular la recirculación entre el fotorreactor y el tanque de almacenamiento: Captura de la concentración de salida.

```
#include "udf.h"
#include "unsteady.h"

static int last_ts = -1; /* Variable global. El paso de tiempo nunca es <0 */

DEFINE_ADJUST(adjust_dilucion, domain) /*Esta macro es llamada en cada iteración y puede
usarse para ajustar o modificar variables*/
/*definición de variables*/
{
        face_t f;
        real mfrac_in[3]= {0.0, 0.0, 0.0};
        real mfrac_out[3]= {0.0, 0.0, 0.0};
        real mfrac[3]= {0.0, 0.0, 0.0};
        int nfaces_in = 0;
        int nfaces_out = 0;
        int ID1  = 22;
        int ID2 = 23;
        int i;
        real time_prev, time_cur;

        real tao = 16.6; /* tiempo espacial del tanque en segundos */

/* Determinación de los identificadores de las caras de entrada y salida */

        Thread *thread1 = Lookup_Thread(domain, ID1);
        Thread *thread2 = Lookup_Thread(domain, ID2);
        time_prev = PREVIOUS_TIME;
        time_cur = CURRENT_TIME;
        Message("time_prev: %f\n", time_prev);
        Message("time_cur: %f\n", time_cur);
        Message("time2: %i\n", last_ts);


/* Cálculo de la concentración media a la salida para cada especie química, mediante un
bucle en todas las caras de las celdas que forman la superficie de salida */

        begin_f_loop(f, thread1)
                {
                nfaces_in = nfaces_in + 1;
                 mfrac_in[0] = mfrac_in[0] + F_YI(f,thread1,0);
                mfrac_in[1] = mfrac_in[1] + F_YI(f,thread1,1);
                mfrac_in[2] = mfrac_in[2] + F_YI(f,thread1,2);
                }
        end_f_loop(f,thread1)

                mfrac_in[0] = mfrac_in[0]/nfaces_in;
                mfrac_in[1] = mfrac_in[1]/nfaces_in;
                mfrac_in[2] = mfrac_in[2]/nfaces_in;

                Message("YCH2O_Inlet: %E\n", mfrac_in[0]);
                Message("YO2_Inlet: %E\n", mfrac_in[1]);
                Message("YCH3OH_Inlet: %E\n", mfrac_in[2]);
```

```
/* Cálculo de la nueva concentración de entrada para las especies químicas, en el caso
de haber convergido el paso de tiempo actual*/

       if(time_cur>last_ts)
        {
                mfrac[0] = (mfrac_out[0] * (time_cur-time_prev) + tao * mfrac_in[0]) /
                (time_cur-time_prev+tao);
                mfrac[1] = 0.0000091; /*Concentración saturación oxígeno*/
                mfrac[2] = (mfrac_out[2] * (time_cur-time_prev) + tao * mfrac_in[2]) /
                (time_cur-time_prev+tao);

                Message("YCH2O_Diluida: %E\n", mfrac[0]);
                Message("YO2_Diluida: %E\n", mfrac[1]);
                Message("YCH3OH_Diluida: %E\n", mfrac[2]);

/* Las nuevas concentraciones másicas se almacenan en memorias */

                begin_f_loop(f, thread1)
                {
                        F_UDMI(f,thread1,0) = mfrac[0];
                        F_UDMI(f,thread1,1) = mfrac[1];
                        F_UDMI(f,thread1,2) = mfrac[2];
                }
                end_f_loop(f,thread1)
                last_ts = time_cur;
        }
}
```

Tabla 3.5. UDF utilizada para el simular la recirculación entre el fotorreactor y el tanque de almacenamiento: Cálculo de la concentración de entrada al reactor.

```
#include "udf.h"
#include "unsteady.h"

DEFINE_PROFILE(diluida02,thread1,i) /* Macro para definir un perfil de condición de
contorno personalizado que varía en función de las coordenadas espaciales o del
tiempo.*/
        {
        face_t f;
        int tiempo;
        tiempo = CURRENT_TIME;

        if(tiempo==1)
                 {
                 begin_f_loop(f, thread1)
                         {
                 F_PROFILE(f,thread1,i) = 0.0;
                         }
                 end_f_loop(f,thread1)
                 }
        else
                 {
                 begin_f_loop(f,thread1)
                         {
                         F_PROFILE(f,thread1,i) = F_UDMI(f,thread1,0);
                         }
                 end_f_loop(f,thread1)
                 }
        }
```

```
DEFINE_PROFILE(diluida12,thread1,i) /* Se aplica una función a cada especie química,
menos la especie considerada componente mayoritario, en este caso el agua */
        {
                face_t f;
                int tiempo;
                tiempo = CURRENT_TIME;

                if(tiempo==1)
                {
                begin_f_loop(f, thread1)
                        {
                        F_PROFILE(f,thread1,i) = 0.0000091; /*Concentración de
                        saturación                          de oxígeno*/
                        }
                end_f_loop(f,thread1)
                }
                else
                {
                begin_f_loop(f,thread1)
                      {
                      F_PROFILE(f,thread1,i) = F_UDMI(f,thread1,1);
                      }
                end_f_loop(f,thread1)
                }
        }


DEFINE_PROFILE(diluida22,thread1,i)
   {
           face_t f;
            int tiempo;
            tiempo = CURRENT_TIME;

            if(tiempo==1)
            {
                  begin_f_loop(f, thread1)
                  {
                    F_PROFILE(f,thread1,i) = 0.0032; /*Concentración de metanol*/
                  }
                  end_f_loop(f,thread1)
            }
            else
            {
                  begin_f_loop(f,thread1)
                  {
                  F_PROFILE(f,thread1,i) = F_UDMI(f,thread1,2);
                  }
                  end_f_loop(f,t)
            }
   }
```

3.6. ESPECIFICACIONES DEL MODELO

3.6.1. Modelado de las fuentes de iluminación

Se han utilizado tres fuentes de emisión diferentes en los reactores simulados. El RF-A, está iluminado por una lámpara UV tubular fluorescente. El RF-T, utiliza 36 LEDs distribuidos sobre una camisa externa reflectora, y el RF-CPC que puede estar iluminado por un simulador solar basado en una lámpara de xenón o con luz solar natural, correspondiendo en ambos casos a una emisión espectral en todo el intervalo del UV-A/Vis. Las características de cada una de las fuentes de emisión, y las condiciones establecidas para simular su emisión se explicaran a continuación.

- **RF-A: Lámpara fluorescente de luz negra Philips**

Esta lámpara, tiene 16 mm de diámetro y 210 mm de longitud, con una emisión máxima a 365-370 nm (ver hoja de especificaciones en Apéndice A). La simulación de la emisión de la lámpara tubular puede llevarse a cabo de tres formas: emisión difusa mediante una línea, una superficie o un volumen (**Figura 3.16**). En el caso de lámparas fluorescentes, la emisión es producida por la sustancia que recubre la superficie de la lámpara, por lo que puede utilizarse un modelo de emisión superficial [72,98].

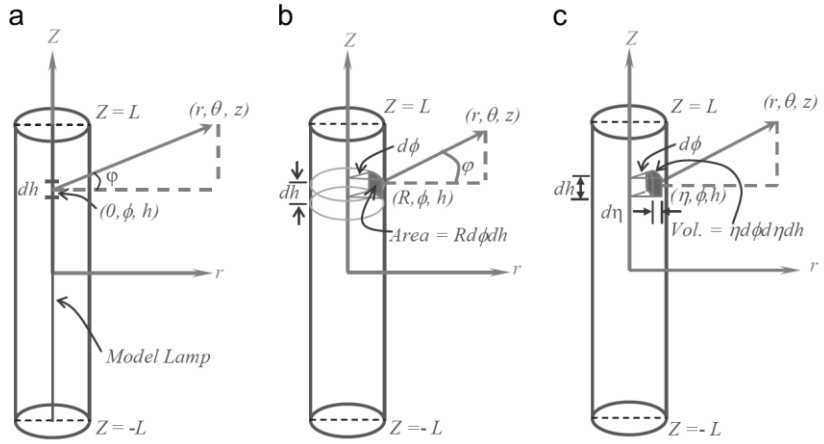


Figura 3.16. Representación gráfica de los modelos de emisión de luz. a) Emisión lineal, b) Emisión superficial, c) Emisión volumétrica [72].

La lámpara se ha establecido como una superficie emisora difusa (isotrópica), con una discretización de 15 x 15 divisiones por octante definiendo únicamente la pared externa de la lámpara, siguiendo el modelo de emisión superficial. Las simulaciones se han realizado con el valor obtenido de dividir el valor de emisión especificado por el fabricante [99], correspondiendo a una emisión total de 0,71 W de UV-A, correspondiente a un valor de irradiancia de 93,1 $W \cdot m^{-2}$. Este flujo fue comprobado experimentalmente con la lámpara utilizada tomando medidas a lo largo de su superficie, siendo bastante similar al teórico (**Figura 3.17**). Sin embargo, la emisión de este tipo de lámparas disminuye de

forma significativa con el tiempo de uso, por lo que se recomienda la confirmación de los flujos teóricos en las fuentes de emisión.

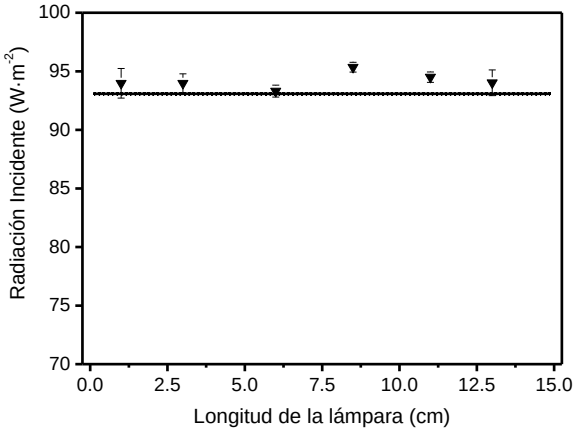


Figura 3.17. Flujo de emisión de la lámpara de luz negra Philips TL, teórico (línea) y experimental (puntos).

- **RF-T: Diodos emisores de luz**

Los LEDs, correspondientes al modelo LED Engin, LZ1-00U600, código identificador H, tienen un flujo radiante mínimo de 585 mW a 1000 mA (hoja de especificaciones disponible en Apéndice B). Los LEDs se han simulado como superficies circulares que tienen el mismo diámetro que la lente esférica del LEDs (ver **Figura 3.18**). Usando esta superficie, se ha calculado el flujo de emisión teórico, siendo el valor de 114535 $W \cdot m^{-2}$ cuando se suministra la corriente máxima (1000 mA). El fabricante garantiza que los LEDs suministrados emiten, como mínimo, ese valor, pero detallan que su emisión podría corresponder a la de dispositivos fabricados con códigos identificadores superiores.

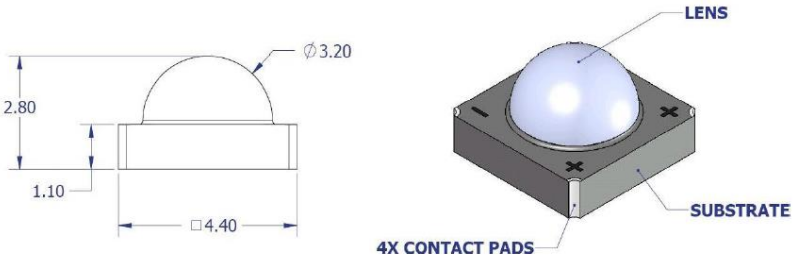


Figura 3.18. Representación gráfica de los LEDs utilizados [100].

Los LEDs, igual que la lámpara fluorescente utilizada, tienen una emisión máxima centrada en 365 nm. En la **Figura 3.19**, se muestra el espectro de emisión ofrecido por los dispositivos LED en comparación con el espectro de la lámpara fluorescente, ambos medidos experimentalmente. Los espectros son muy similares entre sí, y además muy similares a los ofrecidos por los fabricantes para ambos dispositivos (ver apéndices A y

B), el espectro emitido por los LEDs presenta un pico de emisión más estrecho respecto al valor máximo, que la lámpara fluorescente.

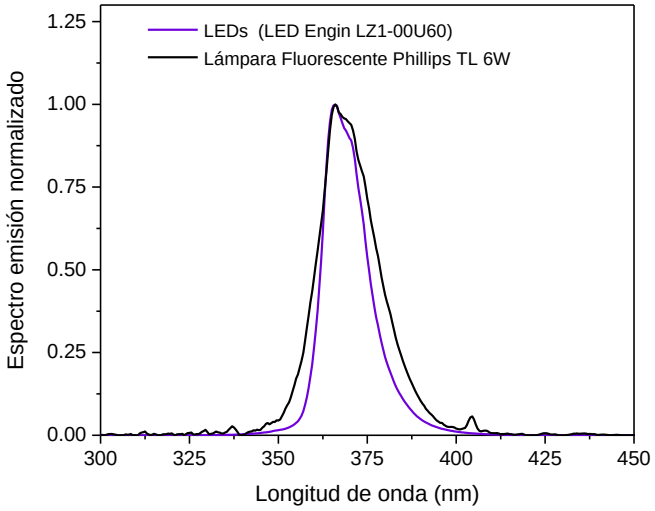


Figura 3.19. Medida experimental del espectro de radiación emitido por la lámpara fluorescente y los dispositivos LED utilizados.

Los LEDs se han simulado utilizando una discretización angular de 25 * 25 ángulos sólidos, superior a la discretización de los otros reactores utilizados, para asegurar que el ángulo de visión de cada LED es correctamente reproducido. Los LEDs no emiten luz uniformemente en todas las direcciones, la intensidad luminosa decrece desde el eje de la emisión. La distribución de la emisión está definida por el ángulo de visión, ángulo a partir del eje central del emisor en el que la potencia radiométrica es la mitad del valor de pico. Los LEDs tienen un ángulo de emisión de 100º según las especificaciones del fabricante [100] cuya distribución angular se muestra en la **Figura 3.20a**. Este ángulo de visión ha sido incluido en el programa, pues *Ansys Fluent* permite definir para superficies que emiten radiación directa, o paralela, un ángulo determinado de emisión.

Por otro lado, la potencia emitida por estos dispositivos puede ser regulada a través del control de la corriente alimentada a cada LED, como muestra la **Figura 3.20b.** Los El sistema de regulación de los LEDs del RF-T, permite el control de la potencia emitida por cada grupo de 3 LEDs, abriendo la opción al estudio de la influencia de la intensidad y la distribución de la radiación.

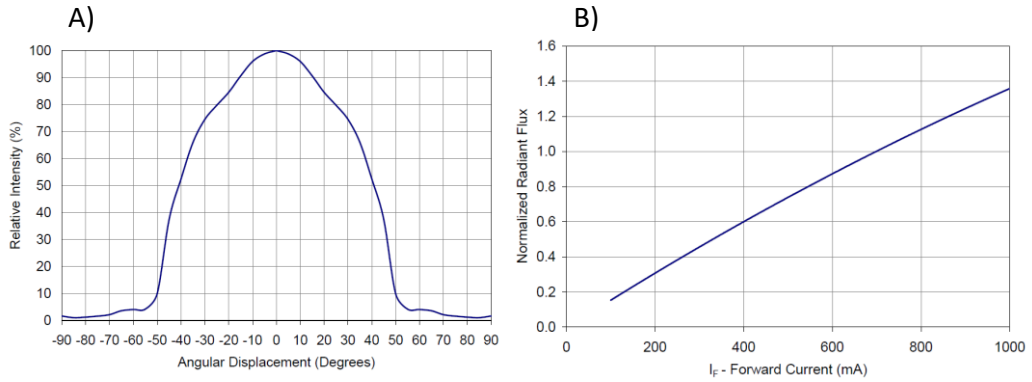


Figura 3.20. Características de emisión de los LEDs utilizados según las especificaciones del fabricante [100]. A) Representación de la distribución angular, B) Variación de la emisión con la intensidad.

Dado que la emisión de este tipo de fuentes es sensible a la temperatura, se realizaron medidas sobre el metal de soporte de los LEDs y sobre el propio metal en el que está fijado el LED, cuando los 36 LEDs iluminan se encuentran alimentados con valores entre un 5 y un 20% de la intensidad máxima (**Figura 3.21a)**. Los resultados muestran que el calentamiento es significativo y es necesario considerar el efecto de la temperatura sobre la potencia emitida, tal y como se muestra en la **Figura 3.21b**. Como se puede apreciar, para el 20% de intensidad, el valor teórico para el flujo radiante emitido es cercano al 80% de su valor a 20ºC.

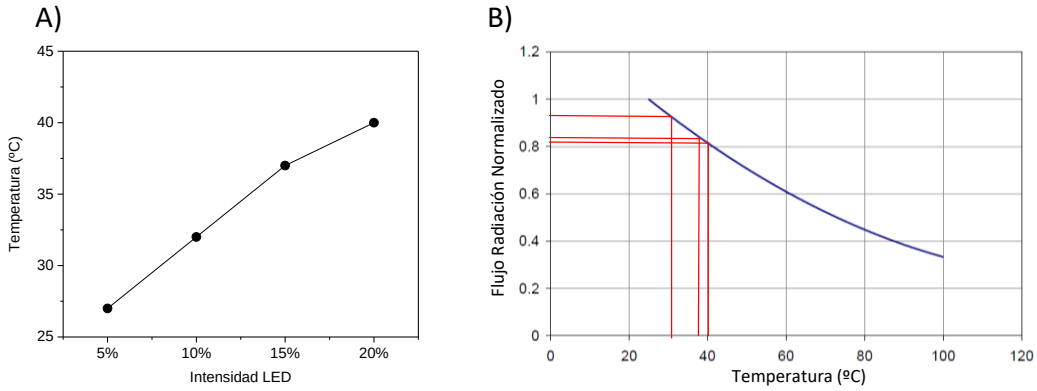


Figura 3.21. Calentamiento de los LEDs al aumentar la intensidad de alimentación. A) Medidas experimentales de temperatura. B) Corrección de la emisión por la temperatura.

En la **Tabla 3.6** se encuentran los valores de radiación emitidos por los LEDs para el máximo de intensidad, los valores para los distintos porcentajes de emisión utilizados, y los valores obtenidos al aplicar la corrección de la temperatura. Estas correcciones han sido consideradas en los valores de emisión utilizados en las simulaciones.

Tabla 3.6. Valores de emisión utilizados en RF-T

% Emisión	Emisión 1 LED (W)		Emisión 36 LEDs (W)		% Emisión Corregido
	Teórico	Corrección Tª	Teórico	Corrección Tª	
20	0,117	0,096	4,212	3.458	**16,4**
15	0,088	0,075	3,159	2,688	**12,8**
10	0,059	0,054	2,106	1,961	**9,2**
5	0,029	0,029	1,053	1,033	**5**

- **RF-CPC: Lámpara de xenón (simulador solar)**

El reactor fotocatalítico-CPC se ha utilizado de dos maneras diferentes, iluminado por un simulador solar, y ante luz solar natural. Para la simulación de la radiación solar, se ha utilizado una lámpara de xenón XBO 5000W/H XL OFR (hoja de especificaciones disponible en Apéndice C). La **Figura 3.22** representa el espectro de emisión medido experimentalmente en comparación con el espectro solar estándar AM1.5.

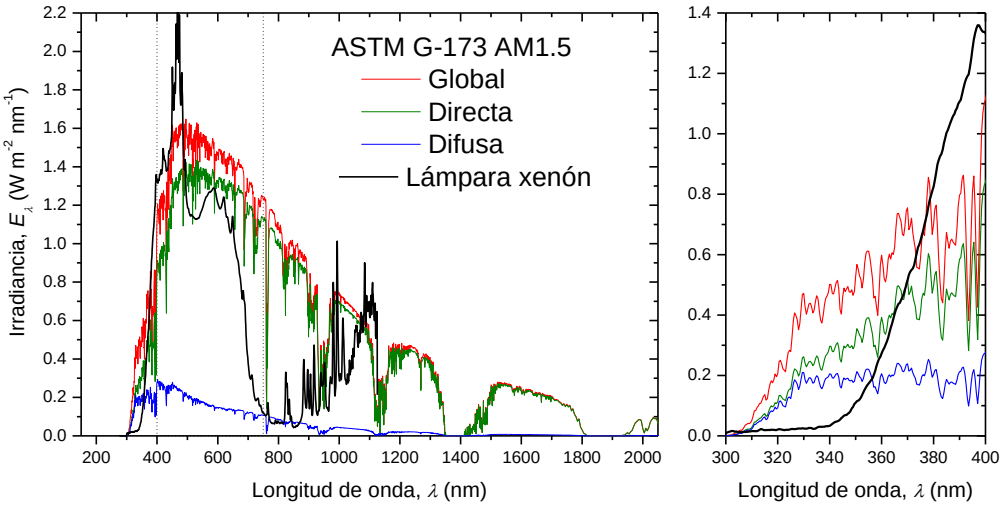


Figura 3.22. Espectro de irradiación estándar AST M G-173 AM1.5 [12] comparado con el espectro experimental de la lámpara de xenón (simulador solar).

Aunque la lámpara de xenón tiene un máximo muy acusado en 468 nm, y la emisión es muy baja comparada con el estándar solar AM1.5 en torno a 800 nm, puede decirse que la lámpara es capaz de reproducir satisfactoriamente el espectro solar. En el rango UV, el espectro experimental obtenido para la lámpara de xenón, muestra que la emisión es muy baja, casi nula, para valores de longitudes de onda inferiores a 340 nm, mientras que el espectro solar normalizado muestra una contribución más importante de la radiación solar en estas longitudes de onda.

Simulación multibanda

A diferencia de las fuentes de emisión previamente estudiadas, en los que la luz emitida es monocromática, con un máximo de emisión definido en 365 nm, la emisión de la lámpara de xenón, debe simularse estableciendo diferentes bandas de emisión/absorción. La **Figura 3.23** representa el valor del coeficiente de absorción específico en el intervalo de radiación UV-A del TiO_2 P25 [96], promediado cada de 10 nm. En la misma gráfica, se presenta también la distribución espectral de la radiación incidente tanto utilizando la lámpara de xenón como los valores experimentales determinados en uno de los ensayos realizados utilizando luz solar natural.

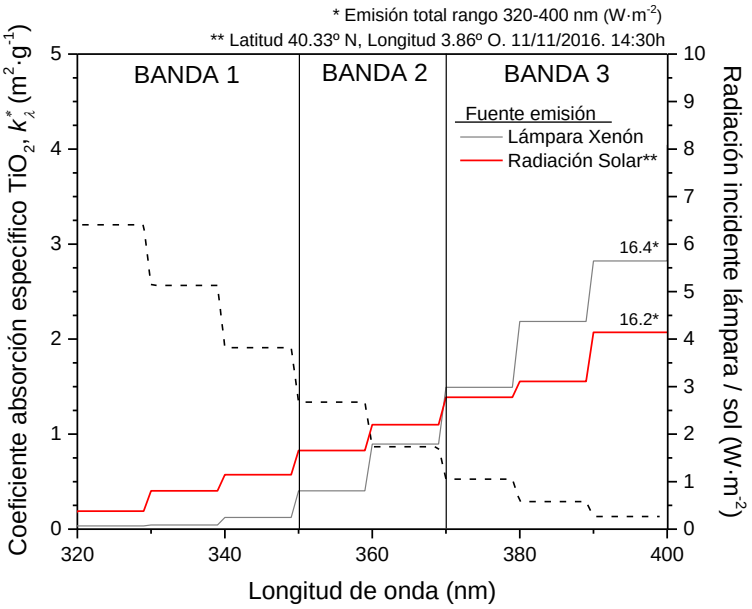


Figura 3.23. Coeficiente de absorción específico TiO_2 P25 en función de la longitud de onda, y distribución espectral de la emisión de la lámpara de xenón y de la radiación solar determinada experimentalmente en la ubicación de la Planta Depuradora de Aguas Residuales de la Universidad Rey Juan Carlos, en Móstoles (Madrid).

Esta figura, pone de relevancia la necesidad de simular el RF-CPC teniendo en cuenta más de un intervalo de emisión y absorción. Para simplificar el modelo computacional, ya que incrementar el número de bandas aumenta considerablemente el tiempo de cálculo, se seleccionaron 3 bandas de emisión/absorción. En la *banda 1*, que incluye el intervalo de longitudes de onda entre 320-350 nm, la absorción del TiO_2 es más elevada, mientras que la radiación disponible es baja. En la *banda 2*, intervalo de longitudes de onda de 350-370 nm tanto la absorción como la radiación disponible es intermedia. Finalmente, en la *banda 3*, intervalo entre 370-400 nm, la radiación disponible es superior, pero es la zona del espectro donde la absorción del TiO_2, es más baja. El modelo de emisión/absorción por bandas disponible en *Ansys Fluent*, no permite asignar coeficientes de dispersión diferente para cada banda, por lo que se utilizó el valor promediado en UV.

Por otra parte, la UDF desarrollada para el cálculo de la función de fase de *Henyey y Greenstein* no funciona adecuadamente con el modelo de bandas, por lo que fue necesario utilizar la aproximación *Delta de Eddington*, con los coeficientes de fracción de dispersión hacia adelante (f) y el factor de asimetría de la función truncada (g´) definidos por Joseph y Wiscombe [101] utilizando las siguientes expresiones:

$$f = g^2 \qquad \text{[Ec.3.22]}$$

$$g' = \frac{g}{1+g} \qquad \text{[Ec.3.23]}$$

Como se mostrará posteriormente en el capítulo de resultados, los valores obtenidos en el estudio de un caso de simulación de transporte de radiación con absorción y dispersión, utilizando una sola banda, y valores promediados en el intervalo UV fueron muy similares, confirmando la validez de esta aproximación.

Ventana de captación

La lámpara de xenón utilizada en el RF-CPC se encuentra ubicada a unos 2 metros de distancia del colector. Para reducir el tiempo de cálculo, el modelo computacional no considera la emisión desde la lámpara, sino que utiliza como condición de contorno la radiación incidente en la ventana de captación del colector determinada experimentalmente. La lámpara de xenón utilizada como fuente de iluminación del RF-CPC permite la regulación de su intensidad de emisión, y por tanto el estudio de diferentes intensidades de radiación UV. Los valores promedio de radiación incidente utilizados fueron 16,4 $W \cdot m^{-2}$, 23,1 $W \cdot m^{-2}$ y 32,4 $W \cdot m^{-2}$. Estos valores se corresponden con potencias de 0,58 W, 0,75 W y 1,26 W respectivamente, siendo inferiores a los del reactor RF-T iluminado con tecnología LED, pero similares a los de la lámpara tubular fluorescente utilizada en el reactor RF-A (de hecho este reactor fue diseñado para trabajar con valores de radiación incidente en el entorno de la luz solar natural).

El RF-CPC no se encuentra centrado respecto al cono de emisión de la lámpara de xenón, sino que está desplazado hacia la parte inferior, por lo que la radiación incidente no es homogénea a lo largo de la ventana de captación. La ventana de captación se ha dividido en 27 zonas diferentes (3 filas x 9 columnas) de $1{,}323 \cdot 10^{-3}$ m^2 de superficie, determinándose experimentalmente la radiación incidente en cada una de ellas mediante el sistema mostrado en la **Figura 3.24**.

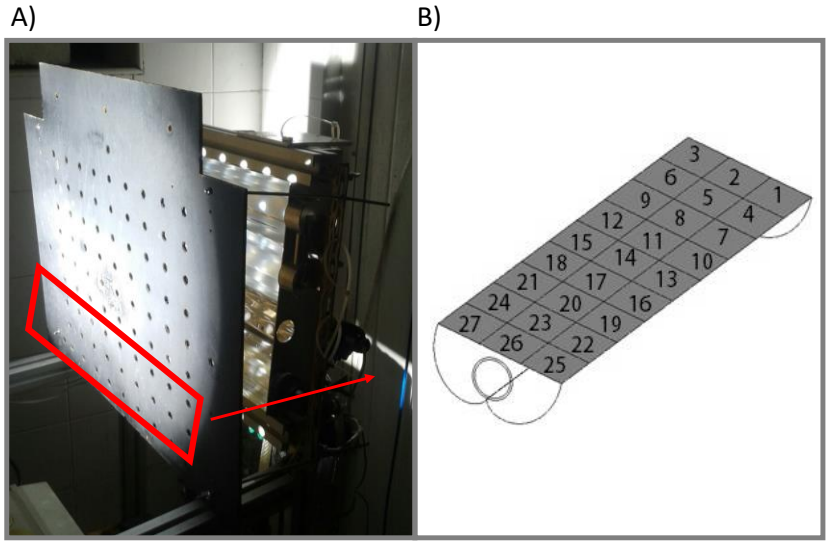


Figura 3.24. A) Sistema experimental utilizado para la medición de la radiación incidente en la ventana de captación del RF-CPC. B) Subdivisiones de emisión de la ventana de captación.

En la **Tabla 3.7** se muestra como ejemplo la potencia de radiación UV incidente en la ventana de captación del CPC para la menor de las intensidades utilizadas. De esta forma, la condición de contorno para el trasporte de radiación se establece considerando que cada elemento de la superficie que representa la ventana de captación tiene una emisión correspondiente a la radiación incidente medida experimentalmente, siendo la dirección de entrada perpendicular a la misma (radiación directa, sin componente difusa).

Tabla 3.7. Variación nodal de la radiación UV incidente en la ventana de captación del CPC para un valor de radiación promedio de 16,4 $W \cdot m^{-2}$.

Potencia total: 0,58 W					
Celda	Radiación incidente ($W \cdot m^{-2}$)	Celda	Radiación incidente ($W \cdot m^{-2}$)	Celda	Radiación incidente ($W \cdot m^{-2}$)
1	15,5	**10**	24,5	**19**	21,4
2	13,6	**11**	17,6	**20**	17,1
3	8,9	**12**	14,1	**21**	12,4
4	19,6	**13**	21,2	**22**	18,3
5	15,8	**14**	16,4	**23**	16,4
6	12,5	**15**	13,9	**24**	13,7
7	23,6	**16**	22,3	**25**	15,9
8	17,2	**17**	14,5	**26**	14,2
9	14,0	**18**	12,1	**27**	11,5

- ## RF-CPC: Radiación Solar

Para la simulación de reactores operando con radiación solar natural, es fundamental poder determinar los valores teóricos de la irradiancia recibida sobre la superficie de la Tierra en función de la latitud, longitud, huso horario, fecha y condiciones climatológicas.

El programa *Ansys Fluent* tiene una herramienta denominada *Calculadora Solar*, cuyo funcionamiento ha sido estudiado con el objetivo de evaluar su utilidad en el modelado de reactores iluminados con luz solar. Uno de los resultados que proporciona esta herramienta es el vector solar, utilizando para ello la orientación de los vectores Norte y Este dentro de la malla del modelo.

El vector solar describe la posición del sol desde la perspectiva de un observador en la superficie de la tierra. Está definido en coordenadas esféricas usando dos diferentes ángulos determinados sobre la semiesfera celeste: los ángulos cenital y azimutal. El ángulo cenital define la elevación del sol, variando de 0º a 90º, siendo 0º perpendicular a la superficie. El ángulo azimutal varía desde 0º a 360º y define la proyección del vector sobre la Tierra con respecto al Norte. Este anglo varía de 90º a 270º en el Hemisferio Norte de la Tierra y de 0º a 90º y 270º a 360º en el Hemisferio Sur. El vector solar puede ser descrito con precisión usando cálculos astronómicos. Hay varios algoritmos para ello, con diferentes grados de complejidad y precisión. Para aplicaciones fotocatalíticas, son válidos algoritmos simples, con precisiones de 0,5º [12]. *Ansys Fluent* usa para el cálculo del vector solar los cálculos proporcionados por el *National Renewable Energy Laboratory* (NREL, USA), con una precisión superior.

El programa proporciona además la irradiación solar directa, normal a la superficie de la tierra y la irradiación solar difusa, calculada sobre una superficie vertical y horizontal, además la irradiación reflejada en el suelo (difusa), sobre una superficie vertical. Para el cálculo de la carga solar, puede elegirse entre los métodos *Condiciones Favorables* o el método del *Máximo Teórico*. La irradiación solar directa utilizando el modelo *Condiciones Favorables* se calcula utilizando el método ASHRAE [102]. Los valores teóricos máximos para la irradiación solar directa y difusa se calculan usando el método del *Máximo Teórico* de NREL [103]. Aunque los métodos son similares, hay una diferencia clave, el método *Condiciones Favorables* aplica una gran atenuación de la carga solar, que es representativa de las condiciones atmosféricas. Adicionalmente, la herramienta incluye un factor de nubosidad, consistente en una función lineal que reduce la radiación con valor entre 0 y 1. En cualquier, caso debido a la imposibilidad de realizar la predicción exacta de las condiciones meteorológicas puntuales, y al hecho de que la calculadora proporciona la irradiancia total en todo el espectro, y no sólo la fracción UV, es posible también especificar de forma manual los valores de radiación UV global medidos experimentalmente. Estos valores pueden distribuirse en su componente directa y difusa utilizando por ejemplo la fracción del 4,1% establecida en la norma ASTM G-173 AM1.5 [12]. Aunque de forma estricta la fracción difusa varía significativamente con el factor de nubosidad, en la práctica las simulaciones realizadas indicaron que la eficiencia de captación del CPC apenas se ve afectada por la misma, algo previsible debido a las consideraciones indicadas para el diseño del colector. La ventaja de la utilización de la *Calculadora Solar* es que permite el acoplamiento directo del vector solar calculado con el método de la ordenada discreta DOM utilizado para resolver el transporte de radiación. De esta forma, para la validación

de los resultados experimentales de reacción con el RF-CPC, la condición de contorno para el trasporte de radiación se establece considerando que cada elemento de la superficie que representa la ventana de captación tiene una emisión correspondiente a la radiación incidente medida experimentalmente, de forma similar al caso del simulador solar. Sin embargo, en este caso la dirección de entrada de la radiación directa vendrá dada directamente por el vector solar calculado.

3.6.2. Propiedades físicas y condiciones de contorno

Además de las especificaciones de las fuentes de emisión, para la resolución del modelo es necesario establecer las condiciones de contorno en el resto de fronteras que delimitan las regiones modeladas, como reflectores, paredes físicas del reactor, superficies de entrada y salida de fluido, interfaces entre regiones del modelo, etc.. Así mismo, es necesario también establecer los valores de las propiedades físicas de los componentes utilizados en las simulaciones. A continuación se describen las condiciones de contorno y propiedades físicas establecidas para cada uno de los fenómenos físicos estudiados.

- **Fluidodinámica**

Para los cálculos fluidodinámicos se han utilizado las propiedades físicas del agua, y el fluido se ha establecido como newtoniano, incompresible, e isotermo, con propiedades físicas constantes. Los caudales de los tres reactores utilizados, se han medido de manera experimental, calculándose la velocidad correspondiente a la sección de entrada del reactor utilizada en el modelo computacional. La **Tabla 3.8** recoge los valores utilizados en cada reactor, así como el valor medio del número de Reynolds. En la sección de salida, se ha establecido el valor de presión atmosférica. Las paredes se han declarado como estáticas y no rugosas.

Tabla 3.8. Características fluidodinámicas de los reactores utilizados.

	Caudal ($L \cdot min^{-1}$)	$V_{entrada}$ ($m \cdot s^{-1}$)	Re medio
RF-A	2,5	1,54	665
RF-T	1,66	0,014	704
RF-CPC	12,3	0,385	10010

En las simulaciones en régimen turbulento, se utilizó la aproximación de pared estándar, basada en la propuesta logarítmica de Launder y Spalding [104], comúnmente utilizada en ingeniería, y opción predeterminada en *Ansys Fluent*. Las funciones de pared son un conjunto de funciones semi-empíricas utilizadas para satisfacer el comportamiento de flujo en la región cercana a la pared, permitiendo extender el modelo de turbulencia a la subcapa viscosa, sin necesidad de refinar el mallado.

- **Transporte radiativo**

Como se ha explicado anteriormente, debido a las reducidas temperaturas de operación, en el caso de los reactores fotocatalíticos el término de emisión de radiación puede despreciarse en la RTE. Para ello, y con el objetivo de simplificar el modelo computacional evitando el acoplamiento del balance de radiación con el balance de energía global del sistema, en las simulaciones se establece un valor de 1 K en todas las regiones y paredes del modelo.

Respecto a las propiedades ópticas de los fluidos, el aire y el agua pura se consideran como medios no participantes (coeficientes de absorción y de dispersión igual a cero), mientras que los coeficientes de absorción y dispersión de las suspensiones de catalizador se calculan en función de la concentración de TiO_2 mediante las ecuaciones [3.16] y [3.17].

En cuanto a las propiedades ópticas de las superficies, en el RF-A todas las paredes o superficies interiores del modelo, que no son la superficie emisora, son establecidas como paredes transparentes, que dejan pasar a través de ellas toda la luz sin modificarla. Para ello en *Ansys Fluent* se especifica que las superficies sean *semi-transparent* con las propiedades de absorción y emisión con valor cero.

El RF-T está iluminado con LEDs localizados en un tubo de aluminio reflector. La superficie de aluminio se ha considerado que tiene una reflectancia del 85% en el intervalo de longitudes de onda del UV-A [85], siendo en su mayoría reflexión especular con una pequeña fracción difusa de un 10%. El resto de paredes, salvo las superficies emisoras representativas de los LEDs, se han considerado transparentes a la radiación.

El RF-CPC también posee una superficie reflectora de aluminio que se ha establecido con una reflectancia del 85%, en este caso 100% especular. El resto de paredes, salvo las superficies de captación emisoras se han considerado transparentes.

- **Transporte de especies y reacción química**

Las simulaciones de la reacción fotocatalítica en los diferentes reactores estudiados se ha llevado a cabo en estado no estacionario estableciendo un paso de tiempo de 1s, valor suficientemente bajo para discretizar la variación temporal del proceso, ya que los ensayos experimentales tienen una duración de 60 minutos.

Las fracciones másicas iniciales de metanol y oxígeno utilizadas fueron $3{,}2\cdot10^{-3}$ g/g y $9{,}1\cdot10^{-6}$ g/g respectivamente, correspondientes a 0,1 M de CH_3OH y a la concentración de solubilidad máxima del aire en agua a 25ºC. Los coeficientes de difusión utilizados para la mezcla se han estimado utilizando la base de datos del programa comercial *Aspen Plus*, siendo $D_{(HCOH,\,m)} = 1{,}78\cdot10^{-9}$ $m^2\cdot s^{-1}$, $D_{(O2,\,m)} = 2{,}088\cdot10^{-9}$ $m^2\cdot s^{-1}$, $D_{(CH2OH,\,m)} = 1{,}62\cdot10^{-9}$ $m^2\cdot s^{-1}$ y $D_{(H2O,\,m)} = 1{,}78\cdot10^{-8}$ $m^2\cdot s^{-1}$.

En el RF-A, cuya fluidodinámica es la más compleja de los sistemas estudiados, se ha calculado además la distribución del tiempo de residencia (*Residence Time Distribution*, RTD)

mediante la simulación del transporte de un trazador, con el objetivo de obtener una validación indirecta del campo de velocidades por comparación con la RTD experimental, utilizando como trazador una disolución 0,5 mM de azul de metileno. El valor del coeficiente de difusión utilizado ha sido $D_{(AM,\ m)} = 6 \cdot 10^{-10}\ m^2 \cdot s^{-1}$ [105]. Esta simulación fue realizada sobre el campo de velocidad laminar en estado no estacionario durante 50 s con un paso de tiempo de 0,1 s.

Una vez establecidas las condiciones de contorno necesarias para la simulación del reactor, el siguiente paso en el modelado es el establecimiento de los criterios adecuados para asegurar la fiabilidad de la solución numérica alcanzada.

3.6.3. Criterios de convergencia

El proceso de resolución de las ecuaciones es un proceso iterativo, y por definición los valores están cambiando de una iteración a la siguiente. Si el cambio es significativo, entonces eso significa que la solución aún no se ha alcanzado. En general, para monitorizar la convergencia, suele usarse el valor del residuo. Los residuos representan el error absoluto en la solución de una variable particular. El gráfico residual suma el valor absoluto de este error sobre todas las celdas en la simulación y presenta esa información para cada variable y cada iteración. El valor del residuo en sí mismo depende generalmente de la escala de la variable que se está resolviendo, para evitar las diferencias de escala, *Ansys Fluent* representa los residuos dividiéndolos entre el mayor valor. De esta forma, la representación gráfica de diferente magnitudes puede hacerse fácilmente de forma simultánea, con valores que representan el orden de magnitud de los residuos respecto de sus valores de pico.

En general, los residuos deben disminuir con el número de iteraciones o estabilizarse en un determinado valor. El aumento del valor de los residuos o su oscilación brusca suele indicar problemas de convergencia y estabilidad de la solución. Sin embargo, no hay métricas universales para decidir cuándo una simulación está correctamente resuelta, el valor de caída del residuo y estabilización depende del problema a estudiar. En general se recomienda juzgar la convergencia no sólo examinando los niveles del residuo, sino también monitorizando las magnitudes relevantes integradas sobre alguna superficie o volumen para controlar que el valor de la magnitud no varía frente al número de iteraciones [91].

En las simulaciones realizadas, la convergencia de la solución numérica se aseguró imponiendo un error máximo para los residuos relativos de 10^{-6} para la continuidad, las variables del momento y la radiación incidente, y de 10^{-4} para las concentraciones. Además, las variables de interés han sido monitorizadas en diferentes superficies del dominio computacional como indicador de convergencia (al menos 50 iteraciones sin cambios). Un ejemplo de las gráficas generadas de residuos y de la monitorización de la

variable velocidad frente al cálculo iterativo se muestra en la **Figura 3.25** como ejemplo de una correcta convergencia.

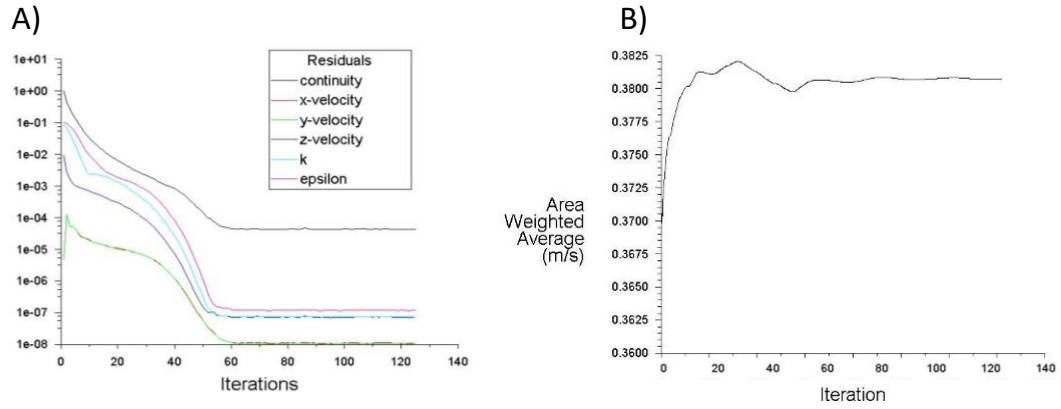


Figura 3.25. A) Residuos de los parámetros calculados mediante el modelo fluidodinámico k-ε, B) Ejemplo de la estabilidad del valor de la velocidad en una superficie monitorizada.

3.7. ENSAYOS EXPERIMENTALES

3.7.1. Curva de distribución de tiempos de residencia (RTD)

En el RF-A, de geometría anular, que presenta la fluidodinámica más compleja de los reactores estudiados, se determinó experimentalmente la RTD mediante el uso de una técnica de trazador-respuesta, y se simuló su transporte, para la validación del campo de velocidades. Con el sistema trabajando bajo circulación de agua, se inyectó en el depósito de recirculación una disolución concentrada de azul de metileno (Scharlab, extra puro), con una agitación vigorosa para asumir la hipótesis de mezcla perfecta en el tanque para el momento t = 0, y concentración 0,5 mM. La absorbancia a 660 nm a la salida del reactor se controló de manera continua con una celda de flujo iluminada, utilizando un espectrorradiómetro (BlueWave StellarNet Inc.) como detector. La concentración normalizada del trazador se calculó entre la línea de base en t = 0 y la absorbancia final. Este valor fue comparado con el resultado de la simulación del transporte convectivo-difuso de un trazador sobre el campo de velocidades estacionario obtenido del modelo CFD, para su validación. La **Figura 3.26** muestra el esquema de la configuración experimental.

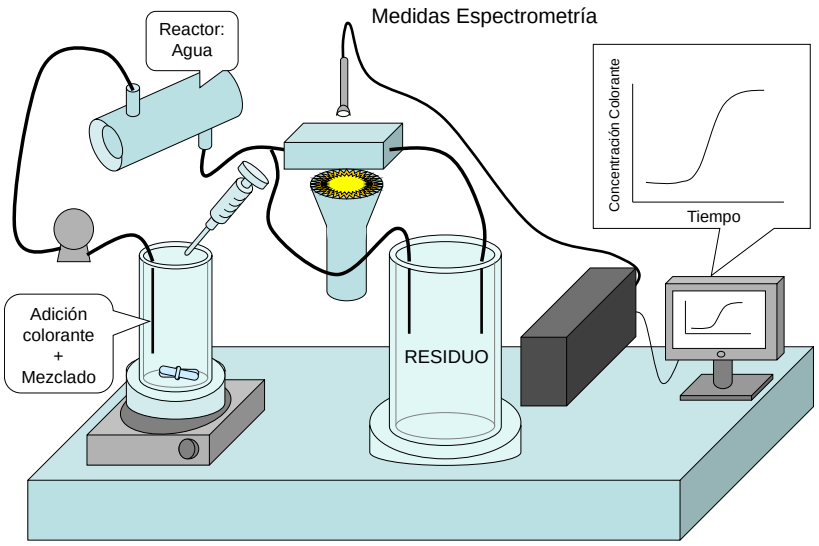


Figura 3.26. Sistema experimental utilizado para el cálculo de la RTD.

La distribución de tiempos de residencia (RTD) es característica del patrón de flujo en el interior del reactor, siendo una de las caracterizaciones que más información ofrece de un reactor químico [106,107]. Los reactores ideales de flujo pistón son los únicos en los que todas las moléculas tienen el mismo tiempo de residencia, es decir, han estado en el interior exactamente la misma cantidad de tiempo. En los reactores reales, las moléculas alimentadas pasan diferentes tiempos en interior del reactor originándose una distribución de tiempos de residencia.

Para el cálculo del tiempo medio de residencia ($\overline{t_r}$), se trabaja fundamentalmente con la función de distribución E(t), que indica que fracción de fluido que abandona el reactor a los t segundos. La fluidodinámica del reactor puede definirse mediante los momentos centrales de dicha distribución E(t). El momento central de orden 1, se corresponde con el tiempo medio de residencia, y el momento central de orden 2 con la varianza, siendo [107]:

$$\overline{t_r} = \int_0^\infty t \cdot E(t) \cdot dt \qquad \text{[Ec.3.24]}$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - \overline{t_r})^2 \cdot E(t) \cdot dt \qquad \text{[Ec.3.25]}$$

La varianza es indicativa del grado de dispersión axial en el reactor, un modelo de flujo pistón ideal tendría varianza cero y para un tanque perfectamente agitado sería máxima, en concreto sería igual a $\overline{t_r}^2$. Aplicando el modelo de tanques en serie, a partir del valor de la varianza se puede obtener el número de teórico de tanques en serie que reproduce el flujo en el reactor real estudiado según la siguiente expresión:

$$N = \frac{\overline{t_r}2}{\sigma^2} \qquad \text{[Ec.3.26]}$$

3.7.2. Reacciones Fotocatalíticas

La reacción modelo utilizada en la presenta Tesis Doctoral es la oxidación fotocatalítica de metanol a formaldehído. Estos ensayos se han utilizado para llevar a cabo el estudio comparativo de la degradación de un contaminante químico en los diferentes reactores modelados y su comparación con las predicciones de las simulaciones. El metanol no presenta absorción en el intervalo UV-A/visible usado en los experimentos fotocatalíticos, estando su mecanismo de degradación claramente asociado al consumo de los radicales hidroxilo generados en la superficie del catalizador. Según el mecanismo de reacción aceptado [108,109], la reacción de oxidación de metanol en exceso da lugar a la formación cuantitativa de formaldehído, por lo que la eficacia de la reacción se determinó a partir de la velocidad de formación de formaldehído medida por el método de *Nash* [109], como se explicará posteriormente. Todos los ensayos se han realizado utilizando disoluciones de metanol 100 mM (Sigma-Aldrich, calidad LC-MS).

El material fotocatalítico utilizado en todos los experimentos de este trabajo es TiO_2 Evonik P25. Este material, conocido anteriormente como Degussa P25, se ha utilizado ampliamente en la bibliografía como fotocatalizador de referencia y sus propiedades ópticas son bien conocidas [96]. Todas las disoluciones se han realizado en agua Milli-Q® (18,2 MΩ·cm).

A continuación se detalla el procedimiento experimental seguido para la realización de los experimentos de fotooxidación de metanol a formaldehído en los diferentes reactores utilizados.

- **Ensayos en el RF-OD**

La determinación de los parámetros cinéticos intrínsecos en el RF-OD se llevó a cabo utilizando concentraciones de catalizador suficientemente bajas como para cumplir el criterio para la operación ópticamente diferencial. El flujo de luz incidente y la carga del catalizador se variaron para obtener datos experimentales en una gama de valores bajos de VREA, (0 - 120 $W \cdot m^{-3}$).

La absorción de luz se midió para cada reacción de manera continua, utilizando un espectrorradiómetro (BlueWave StellarNet Inc.), colocado en la cara externa de la celda. La absorción de radiación UV se midió para cada reacción como la diferencia entre el flujo radiante transmitido a través de la celda con la suspensión de dióxido de titanio, y el que corresponde a agua pura, asegurando en todos los casos que la diferencia era de menos del 5% de este último. Despreciando las pérdidas por dispersión, este valor dividido por el paso óptico de la celda (1 cm), proporciona el promedio de la VREA. La operación ópticamente diferencial asegura que este valor medio representa el comportamiento en todo el volumen de la celda.

Antes de llevar a cabo la reacción fotocatalítica, la suspensión de TiO_2 se carga en el tanque de alimento y se bombea hasta la estabilización de la transmisión de radiación a través de

la celda. Este paso es necesario porque en experimentos preliminares con suspensiones de TiO_2 cargadas en el sistema, con la bomba en circulación y la fuente de emisión UV encendida, mostraron que son necesarios 30 - 60 min para lograr la estabilización de la transmisión de radiación a través de la celda **(Figura 3.27)**. Este tiempo es necesario para evitar el efecto de la agregación de las partículas de TiO_2 y asegurar que las propiedades ópticas son constantes y que la VREA es estable durante el tiempo de irradiación utilizado en la reacción. La aglomeración de las partículas tiene un gran impacto en la absorción, especialmente para las concentraciones de catalizador tan bajas empleadas en el RF-OD, ya que el coeficiente de extinción (β) disminuye con el aumento del tamaño de las partículas [57,96].

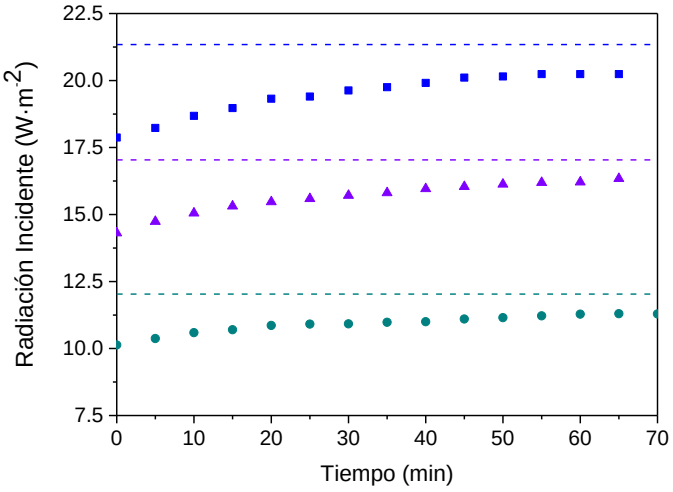


Figura 3.27. Estabilización de las propiedades ópticas de las suspensiones de TiO_2 en el RF-OD para distintas intensidades de luz. Se muestran los valores de la radiación que llega a la sonda a través de la suspensión de catalizador (símbolos) y los correspondientes al agua (líneas).

La radiación se monitorizó en continuo durante la reacción para asegurar condiciones de irradiación constantes. Todas las reacciones duraron 1 h, con muestras tomadas cada 15 min para garantizar que el volumen total extraído del sistema no supere el 10% del volumen total. Se proporcionó aireación y agitación en el tanque depósito para asegurar una buena mezcla y una concentración constante de oxígeno disuelto por encima del 90% del límite de saturación a temperatura ambiente. El muestreo se llevó a cabo a partir del tanque de depósito y las muestras se han filtrado con filtros de jeringa de 0,22 nm de nylon para eliminar el TiO_2 antes de ser analizadas.

La evaluación de la reacción se cuantificó siguiendo la formación de formaldehído, producto de oxidación cuantitativa cuando el metanol está en exceso. Para el análisis de la concentración de formaldehído, se utiliza la reacción de síntesis de Hantzsh [110], representado en la **Figura 3.28**, en la que el formaldehído se transforma en 1,4-dihidro-3,5 lutidina diacetilo (DDL), de color amarillento, que puede ser controlado por UV / vis.

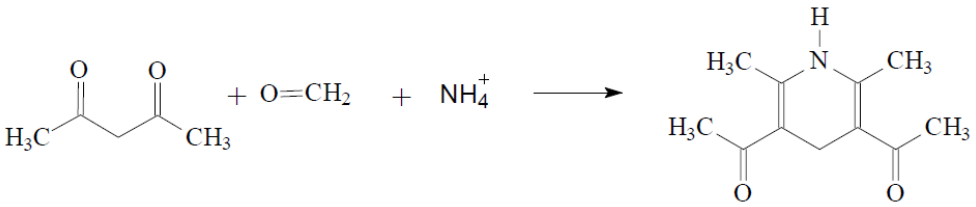


Figura 3.28. Reacción de síntesis de Hantzsch para el formaldehído.

Las muestras se han analizado mezclando en un tubo de ensayo 0,3 ml de solución tampón (buffer tampón fosfato, 0,18 M de amonio, ajustado a pH 6 con amoníaco), 0,3 ml de la muestra y 30 µl de acetilacetona. Después de agitar, el tubo se mantiene en la oscuridad durante 60 min a temperatura ambiente antes de la determinación de la absorbancia a 412 nm utilizando un espectrofotómetro UV / VIS (Biochrom Libra S22). La concentración de formaldehído formado se obtiene con la curva de calibrado mostrada en la (**Figura 3.29a**).

- **Ensayos en el RF-A, el RF-T y el RF-CPC**

En estos reactores, de la misma manera, para llevar a cabo la reacción fotocatalítica, la suspensión reactiva se carga en el tanque de alimento y se bombea a través del reactor iluminado, durante 1 h, con muestras tomadas cada 15 min, garantizando que el volumen total extraído del sistema no supere el 10% del volumen total. En todos los tanques depósito utilizados se ha proporcionado aireación y agitación para asegurar una buena mezcla y una concentración constante de oxígeno disuelto por encima del 90% del límite de saturación a temperatura ambiente. De la misma manera que en el RF-OD, el muestreo se llevó a cabo a partir del tanque de depósito y las muestras se han filtrado con filtros de jeringa de 0,22 nm de nylon para eliminar el TiO_2 antes se ser analizadas.

El análisis de la evolución de las reacciones se realizó siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del RF-OD, pero en estos casos, sin embargo, se usaron mayores volúmenes para el análisis del formaldehido: 1,5 mL de buffer fosfato, 1,5 mL de muestras y 30 µl de acetilacetona, por lo que la curva de calibrado obtenida es algo diferente (**Figura 3.29b**).

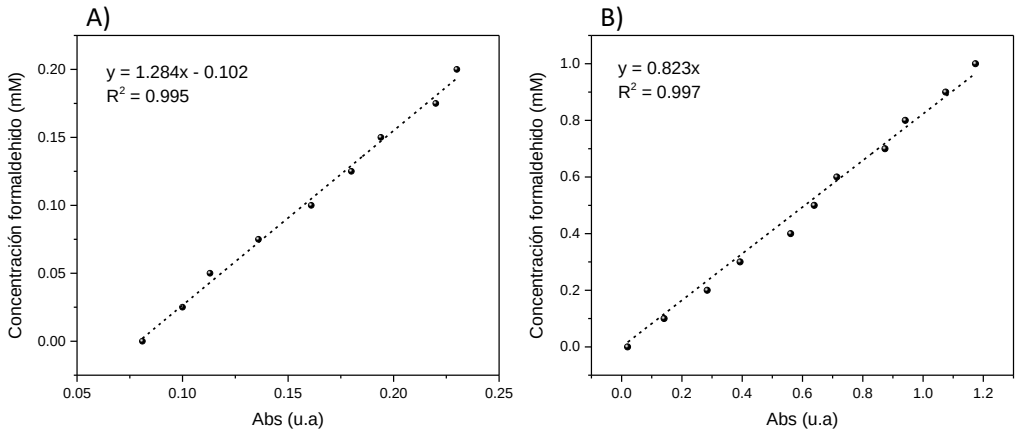


Figura 3.29. Recta de calibrado para la cuantificación de formaldehido formado en los ensayos realizados en A) RF-OD, B) Resto de reactores.

CAPÍTULO 4.
RESULTADOS y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha puesto de manifiesto en la presente memoria, el principal objetivo de este trabajo es la validación de la metodología planteada para el modelado CFD de reactores fotocatalíticos en suspensión. Siguiendo esta metodología, la primera parte de la esta investigación es la propuesta de un modelo cinético intrínseco para la oxidación fotocatalítica de metanol, compuesto modelo utilizado en la presente Tesis Doctoral. La determinación experimental de los parámetros cinéticos necesarios para el modelado CFD de este tipo de reactores se ha realizado en un reactor que trabaja en condiciones ópticamente diferenciales. En este reactor puede asumirse que la energía absorbida promedio en el reactor es independiente de la posición y por lo tanto, también lo es la velocidad de la reacción fotocatalítica. Este hecho permitirá la utilización de los parámetros cinéticos obtenidos en el modelado completo de reactores de distinta geometría y diferentes condiciones fluidodinámicas y ópticas, con el fin de facilitar los procesos de escalado de reactores fotocatalíticos, uno de los principales cuellos de botella del desarrollo de esta tecnología.

Posteriormente, se ha realizado la simulación computacional de los tres reactores fotocatalíticos estudiados: i) un reactor anular, iluminado desde el interior con una lámpara UV fluorescente; ii) un reactor tubular con iluminación exterior utilizando tecnología LED; y iii) un reactor tubular acoplado a un colector solar cilíndrico parabólico compuesto que puede operar tanto con luz solar natural como con un simulador solar basado en una lámpara de xenón. Las simulaciones realizadas han permitido determinar la fluidodinámica en cada reactor, la distribución de luz en presencia de TiO_2 con diferentes concentraciones, y los resultados de actividad fotocatalítica de cada reactor, validados con datos experimentales.

4.1. OBTENCIÓN PARÁMETROS CINÉTICOS INTRÍNSECOS

4.1.1. Modelo cinético para la fotooxidación de metanol

El modelo cinético propuesto para la oxidación fotocatalítica de CH_3OH, incluyendo explícitamente la etapa de absorción de radiación, la transferencia de carga y la propagación de radicales, se basa en el esquema de reacción mostrado en la **Tabla 4.1**. El uso de metanol en exceso conduce a una baja conversión, por debajo del 5%, lo que permite el supuesto de condiciones iniciales de reacción para el análisis cinético. Por otra parte, en condiciones de exceso de metanol y en presencia de oxígeno, la oxidación de formaldehído a ácido fórmico y, eventualmente, CO_2 se puede despreciar, lo que permite asumir la formación cuantitativa de formaldehído [108] de acuerdo con la siguiente estequiometría global:

$$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$$

Tabla 4.1. Esquema de reacción propuesto para la oxidación fotocatalítica de metanol basado en la generación de radicales hidroxilo.

PASO	**REACCIÓN**	**VELOCIDAD**
Activación [111,112]	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 + e^- + h^+$	r_g
Recombinación [111,112]	$e^- + h^+ \rightarrow \text{calor}$	$k_2[e^-][h^+]$
Atrapamiento de electrones [111,112]	$e^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^-$	$k_3[e^-][O_2]$
Atrapamiento de huecos [111,112]	$h^+ + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+$	$k_4[h^+][H_2O]$
Propagación de radicales [108,113]	$\bullet OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + \bullet CH_2OH$	$k_5[\bullet OH][CH_3OH]$
[108,113]	$\bullet CH_2OH + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2^\bullet$	$k_6[\bullet CH_2OH][O_2]$
[114]	$\bullet OH + HCHO \rightarrow \bullet OCH + H_2O$	$k_7[\bullet OH][HCHO]$
[114]	$\bullet OH + \bullet OCH \rightarrow HCOOH \rightarrow ... \rightarrow CO_2 + H_2O$	$k_8[\bullet OH][\bullet OCH]$

La aplicación de la aproximación cinética de micro estado-estacionario para las especies inestables (electrones, huecos y radicales), permite considerar que estas especies no pueden acumularse en el medio y por tanto su concentración tiende a un valor constante. En base a esta aproximación, a partir de los balances de materia de estas especies pueden derivarse las expresiones recogidas en la **Tabla 4.2.**

Tabla 4.2. Expresiones derivadas de la aproximación de micro estado-estacionario a las especies inestables participantes en el mecanismo de oxidación fotocatalítica de metanol.

$r_{e^-} = \frac{d[e^-]}{dt} = r_g - k_2[e^-][h^+] - k_3[e^-][O_2] \approx 0$	[Ec.4.1]
$[e^-] = \frac{r_g}{k_2[h^+] + k_3[O_2]}$	[Ec.4.2]
$r_{h^+} = \frac{d[h^+]}{dt} = r_g - k_2[e^-][h^+] - k_4[h^+][H_2O] \approx 0$	[Ec.4.3]
$[h^+] = \frac{r_g}{k_2[e^-] + k_4[H_2O]}$	[Ec.4.4]
$r_{\bullet OH} = \frac{d[\bullet OH]}{dt} = k_4[h^+][H_2O] - k_5[\bullet OH][CH_3OH] - k_7[\bullet OH][HCHO] - k_8[\bullet OH][\bullet OCH] \approx 0$	[Ec.4.5]
$[\bullet OH] = \frac{k_4[h^+][H_2O]}{k_5[CH_3OH] + k_7[HCHO] + k_8[\bullet OCH]}$	[Ec.4.6]
$r_{\bullet CH_2OH} = \frac{d[\bullet CH_2OH]}{dt} = k_5[\bullet OH][CH_3OH] - k_6[\bullet CH_2OH][O_2] \approx 0$	[Ec.4.7]
$[\bullet CH_2OH] = \frac{k_5[\bullet OH][CH_3OH]}{k_6[O_2]}$	[Ec.4.8]
$r_{\bullet OCH} = \frac{d[\bullet OCH]}{dt} = k_7[\bullet OH][HCHO] - k_8[\bullet OH][\bullet OCH] \approx 0$	[Ec.4.9]
$[\bullet OCH] = \frac{k_7[\bullet OH][HCHO]}{k_8[\bullet OH]} = \frac{k_7[HCHO]}{k_8}$	[Ec.4.10]

Introduciendo la ecuación [Ec. 4.2], que define la concentración de electrones, en la [Ec.4.4], se obtiene la expresión para la concentración de huecos:

$$[h^+] = \frac{r_g}{k_2 \frac{r_g}{k_2[h^+] + k_3[O_2]} + k_4[H_2O]} = \frac{r_g\left(k_2[h^+] + k_3[O_2]\right)}{k_2 r_g + k_4[H_2O]\left(k_2[h^+] + k_3[O_2]\right)} \quad \text{[Ec.4.11]}$$

Y agrupando términos, queda:

$$[h^+]^2 + \frac{k_3[O_2]}{k_2}[h^+] - \frac{r_g k_3[O_2]}{k_4[H_2O]k_2} = 0 \quad \text{[Ec.4.12]}$$

A partir de la solución de la ecuación [4.12] (la raíz positiva es la única que tiene significado físico) [111,112]:

$$[h^+] = \frac{k_3[O_2]}{2k_2}\left(-1+\sqrt{1+\frac{4\, r_g k_2}{k_3 k_4[H_2O][O_2]}}\right) \qquad \text{[Ec.4.13]}$$

Por otro lado, la velocidad superficial de la generación de huecos (r_g) viene dada por [112]:

$$r_g^s(\mathbf{x}) = \frac{\overline{\Phi}}{a_V}\int_\lambda e_\lambda^a(\mathbf{x})\, d\lambda = \frac{\overline{\Phi}\; e^a(\mathbf{x})}{S_g C_{cat}} \qquad \text{[Ec.4.14]}$$

Donde $e^a(\mathbf{x})$ representa la velocidad volumétrica de absorción de fotones (*volumetric rate of photon absorption*, VRPA o *volumetric rate of energy absorption*, VREA), $\overline{\Phi}$ es el rendimiento cuántico primario promediado en el intervalo de longitudes de onda, Sg y C_{Cat} son el área superficial específica del catalizador y su concentración másica, respectivamente. Teniendo en cuenta que la suspensión de catalizador se puede describir como un sistema pseudo homogéneo, la velocidad de reacción de la etapa de activación se puede expresar en términos volumétricos como:

$$r_g(\mathbf{x}) = r_g^s(\mathbf{x})\, a_V = \overline{\Phi}\int_\lambda e_\lambda^a(\mathbf{x})\, d\lambda = \overline{\Phi}\; e^a(\mathbf{x}) \qquad \text{[Ec.4.15]}$$

Sustituyendo la expresión obtenida para la velocidad de generación de huecos [4.15], y la concentración de huecos [4.13], en la expresión para la concentración de hidroxilos [4.6], resulta:

$$[\bullet OH] = \frac{k_4[H_2O]}{k_5[CH_3OH]+k_7[HCHO]+k_8[\bullet OCH]}\frac{k_3[O_2]}{2k_2}\left(-1+\sqrt{1+\frac{4\, k_2\overline{\Phi}\; e^a}{k_3 k_4[H_2O][O_2]}}\right) \qquad \text{[Ec.4.16]}$$

Introduciendo la ecuación [4.16] en la Ec. [4.8], se obtiene la siguiente ecuación:

$$[\bullet CH_2OH] = \frac{k_5[CH_3OH]}{k_6[O_2]}\frac{k_4[H_2O]}{k_5[CH_3OH]+k_7[HCHO]+k_8[\bullet OCH]}\frac{k_3[O_2]}{2k_2}\left(-1+\sqrt{1+\frac{4\, k_2\overline{\Phi}\; e^a}{k_3 k_4[H_2O][O_2]}}\right) \qquad \text{[Ec.4.17]}$$

Y si se introduce en la ecuación [4.17], la ecuación [4.10], queda:

$$[\bullet CH_2OH] = \frac{k_5[CH_3OH]}{k_6[O_2]}\frac{k_4[H_2O]}{k_5[CH_3OH]+2k_7[HCHO]}\frac{k_3[O_2]}{2k_2}\left(-1+\sqrt{1+\frac{4\, k_2\overline{\Phi}\; e^a}{k_3 k_4[H_2O][O_2]}}\right) \qquad \text{[Ec.4.18]}$$

Finalmente, la expresión de la velocidad para la producción de HCHO toma la forma:

$$r_{HCHO} = k_6[\bullet CH_2OH][O_2] - k_7[\bullet OH][HCHO] \quad \text{[Ec.4.19]}$$

Asumiendo que, en condiciones de exceso de metanol y presencia de oxígeno, la formación de formaldehído a partir de metanol es cuantitativa [108], la oxidación adicional puede ser despreciada:

$$r_{HCHO} \approx k_6[\bullet CH_2OH][O_2] \quad \text{[Ec.4.20]}$$

Introduciendo la ecuación [Ec.4.18], en la ecuación [4.20], queda:

$$r_{HCHO} = k_6[O_2]\frac{k_5[CH_3OH]}{k_6[O_2]}\frac{k_4[H_2O]}{k_5[CH_3OH]+2k_7[HCHO]}\frac{k_3[O_2]}{2k_2}\left(-1+\sqrt{1+\frac{4\,k_2\overline{\Phi}\,e^a}{k_3k_4[H_2O][O_2]}}\right) \quad \text{[Ec.4.21]}$$

Y agrupando los términos constantes (la concentración de agua y de oxígeno disuelto puede considerarse constante), se llega finalmente a la expresión de la velocidad de reacción:

$$\boxed{r_{HCHO} = \alpha_1\frac{[CH_3OH]}{[CH_3OH]+\alpha_3[HCHO]}\left(-1+\sqrt{1+\alpha_2 e^a}\right)} \quad \text{[Ec.4.22]}$$

Donde $\alpha_1 = \frac{k_3k_4[H_2O][O_2]}{2k_2}$, $\alpha_2 = \frac{4\,k_2\overline{\Phi}}{k_3k_4[H_2O][O_2]}$ y $\alpha_3 = \frac{2k_7}{k_5}$.

Casos Limitantes

Cuando el metanol está en gran exceso, se puede considerar que α_3 [HCHO] << [CH_3OH], por lo que la ecuación [4.22] adoptará la forma siguiente:

$$\boxed{r_{HCHO} = \alpha_1\left(-1+\sqrt{1+\alpha_2 e^a}\right)} \quad \text{[Ec. 4.23]}$$

Por otra parte, para condiciones de baja irradiación $\alpha_2 e^a << 1$, tomando el primer término de la raíz cuadrada de la expansión de Taylor, la Ec. 4.23 tendrá la forma:

$$\boxed{r_{HCHO} = \alpha e^a} \quad \text{[Ec.4.24]}$$

donde la velocidad de producción de formaldehído (r_{HCHO}, $kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$) se puede describir razonablemente como proporcional a la VREA (e^a, $W \cdot m^{-3}$). Las constantes cinéticas del proceso, obtenidas de la ecuación cinética [4.23] y [4.24], se han determinado experimentalmente en condiciones controladas en el RF-OD.

4.1.2. Determinación de los parámetros cinéticos intrínsecos para la fotooxidación de metanol.

El valor de la constante cinética intrínseca, necesaria para las simulaciones, se estimó a partir de los datos experimentales obtenidos en el RF-OD. El valor de la VREA promedio en el volumen del reactor se ha medido experimentalmente y de manera continua para cada reacción llevada a cabo. La velocidad de reacción experimental se ha obtenido mediante el ajuste a una cinética de orden cero de los valores de concentración de formaldehido frente al tiempo medidos en el tanque. Suponiendo que: i) el sistema está perfectamente mezclado, (ii) no hay limitaciones de transporte de masa; iii) la conversión por paso en el reactor es diferencial; y iv) no hay reacciones oscuras paralelas, el balance de formaldehído en el tanque de almacenamiento del RF-OD (donde se toman las muestras) se puede expresar como:

$$\left.\frac{d[\mathrm{HCHO}]}{dt}\right|_{Tank} = \frac{\mathrm{V_R}}{\mathrm{V_T}}\left\langle r_{\mathrm{HCHO}}\right\rangle_{V_R} \qquad \text{[Ec. 4.25]}$$

Por lo tanto, utilizando la relación de volumen de reactor iluminado a volumen total (3.2 mL/15 mL), puede calcularse la velocidad de reacción experimental de producción de formaldehido en el reactor. Los valores están representados en la **Figura 4.1** frente a la VREA promedio en el volumen del reactor medida por radiometría en cada reacción. Todas las reacciones se han realizado en condiciones de absorción lo más bajas posibles, en el intervalo de e^a entre 0 – 140 W·m^{-3}.

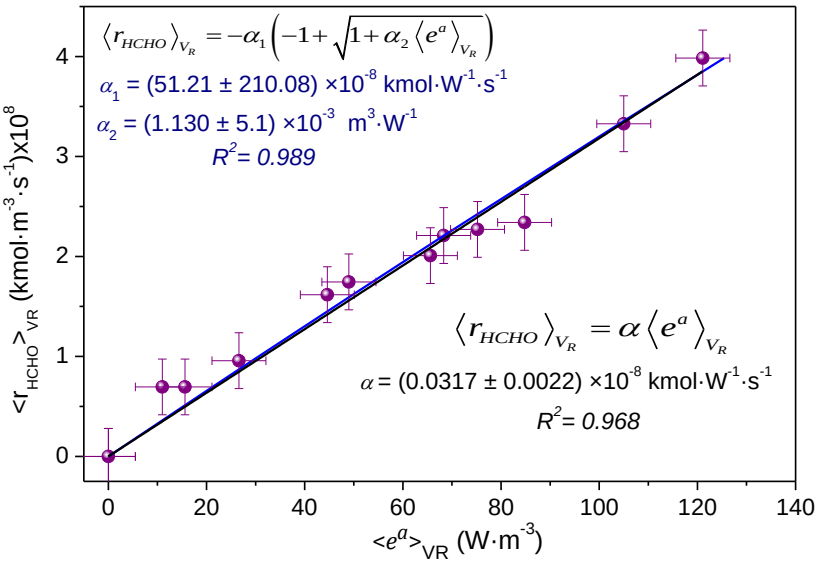


Figura 4.1. Determinación de los parámetros cinéticos intrínsecos basados en datos experimentales obtenidos en el RF-OD.

Considerando la operación ópticamente diferencial del RF-OD, la energía absorbida puntual puede aproximarse al valor de energía promedio en la celda diferencial, y la Ec. 4.23 se puede aproximar por:

$$\left\langle r_{HCHO} \right\rangle_{V_R} = \alpha_1 \left(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 \left\langle e^a \right\rangle_{V_R}} \right) \qquad \text{[Ec. 4.26]}$$

o el caso correspondiente a bajos valores de irradiación:

$$\left\langle r_{HCHO} \right\rangle_{V_R} = \alpha \left\langle e^a \right\rangle_{V_R} \qquad \text{[Ec. 4.27]}$$

Mediante el ajuste de los datos experimentales a las expresiones [4.26] y [4.27], pueden obtenerse los parámetros cinéticos intrínsecos para la expresión del modelo cinético general, y la del caso limitante para condiciones de baja irradiación. Se puede observar que ambos modelos conducen a un ajuste similar (**Figura 4.1**). Aunque el valor de R^2 en la expresión general del modelo [Ec. 4.26] es ligeramente más alto, el intervalo de confianza de sus parámetros cinéticos incluye el valor cero, lo que indica una fuerte correlación entre ambos parámetros. Por otra parte, la aproximación de la ecuación al modelo lineal simplificado [Ec.4.27], se apoya en el hecho de que $\alpha_2 e^a << 1$. La **Tabla 4.3** recoge los valores de los parámetros cinéticos obtenidos.

Tabla 4.3. Parámetros cinéticos intrínsecos obtenidos en el RF-OD.

EXPRESIÓN GENERAL DEL MODELO CINÉTICO		**CONDICIONES BAJA IRRADIACIÓN**
$\left\langle r_{HCHO} \right\rangle_{V_R} = \alpha_1 \left(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 \left\langle e^a \right\rangle_{V_R}} \right)$		$\left\langle r_{HCHO} \right\rangle_{V_R} = \alpha \left\langle e^a \right\rangle_{V_R}$
α_1 **(kmol·W^{-1}·s^{-1})**	α_2 **(m^3·W^{-1})**	α **(kmol·W^{-1}·s^{-1})**
51,2 ± 210 ×10^{-8}	1,13 ± 5,10 ×10^{-3}	3,17 ± 0,22 ×10^{-10}

La **Figura 4.2** muestra la representación directa de las expresiones cinéticas obtenidas para valores de energía absorbida en un amplio intervalo de 0 a 6000 W·m^{-3}, el comportamiento de la expresión general predeciría el efecto de saturación en la absorción y, por tanto, en la producción de formaldehido para energías absorbidas elevadas.

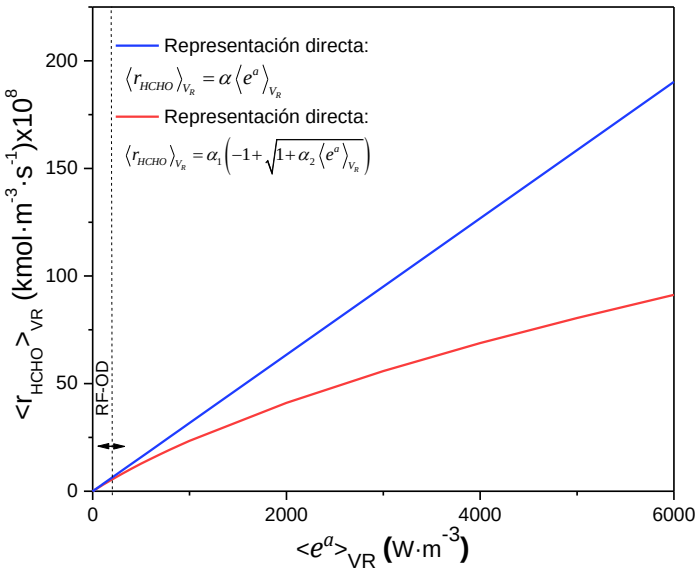


Figura 4.2. Representación directa de las expresiones cinéticas Ec.4.26 y Ec.4.27.

La representación directa de las expresiones cinéticas se utilizará como referencia para el análisis de los resultados del modelo CFD utilizando las expresiones resueltas en cada celda del modelo, y por tanto los valores de energía absorbida local, no promediada [Ec. 4.23. y Ec. 4.24], con los correspondientes parámetros cinéticos obtenidos resumidos en la **Tabla 4.3.**

4.2. REACTOR FOTOCATALÍTICO ANULAR (RF-A)

4.2.1. Geometría y mallado

El primero de los reactores estudiado es un reactor fotocatalítico anular (RF-A) iluminado por una lámpara fluorescente de negra. El modelo incluye la descripción rigurosa de la hidrodinámica, la transferencia de la radiación, el transporte de materia y velocidad de reacción química en base al modelo cinético mecanicista. El modelo CFD del RF-A se ha definido para cumplir con las dimensiones y características del sistema experimental descrito en el Capítulo 3, utilizando la herramienta de *Ansys Workbench*. El reactor consta de tres dominios computacionales (ver **Figura 4.3**), el reactor propiamente dicho, el espacio de aire entre la lámpara y el reactor, necesario para calcular la el transporte de radiación hasta el reactor, y el espacio comprendido por el tubo de vidrio interno que delimita el reactor y separa ambos fluidos.

Los ángulos de entrada y salida de inclinación (para favorecer la mezcla), han sido cuidadosamente incluidos en el modelo, ya que tienen un gran impacto en el campo de flujo. Simulaciones previas con las entradas perpendiculares al cuerpo del reactor mostraron un comportamiento de la fluidodinámica completamente diferente al obtenido reproduciendo rigurosamente la geometría del sistema, lo que pone de manifiesto la importancia de una reproducción fiel de los detalles que puedan afectar al campo de velocidades.

El volumen del reactor anular fue discretizado mediante la herramienta de mallado *Ansys Meshing* en aproximadamente 800.000 celdas, utilizando celdas estructuradas y no estructuradas. Este número de celdas, correspondiente a un volumen de celda medio de 0,33 mm^3, es suficientemente alto para proporcionar resultados independientes del mallado. Se ha definido una malla más densa en las secciones de entrada y salida del reactor, donde se pueden producir torbellinos y pueden estar presente grandes gradientes de velocidad.

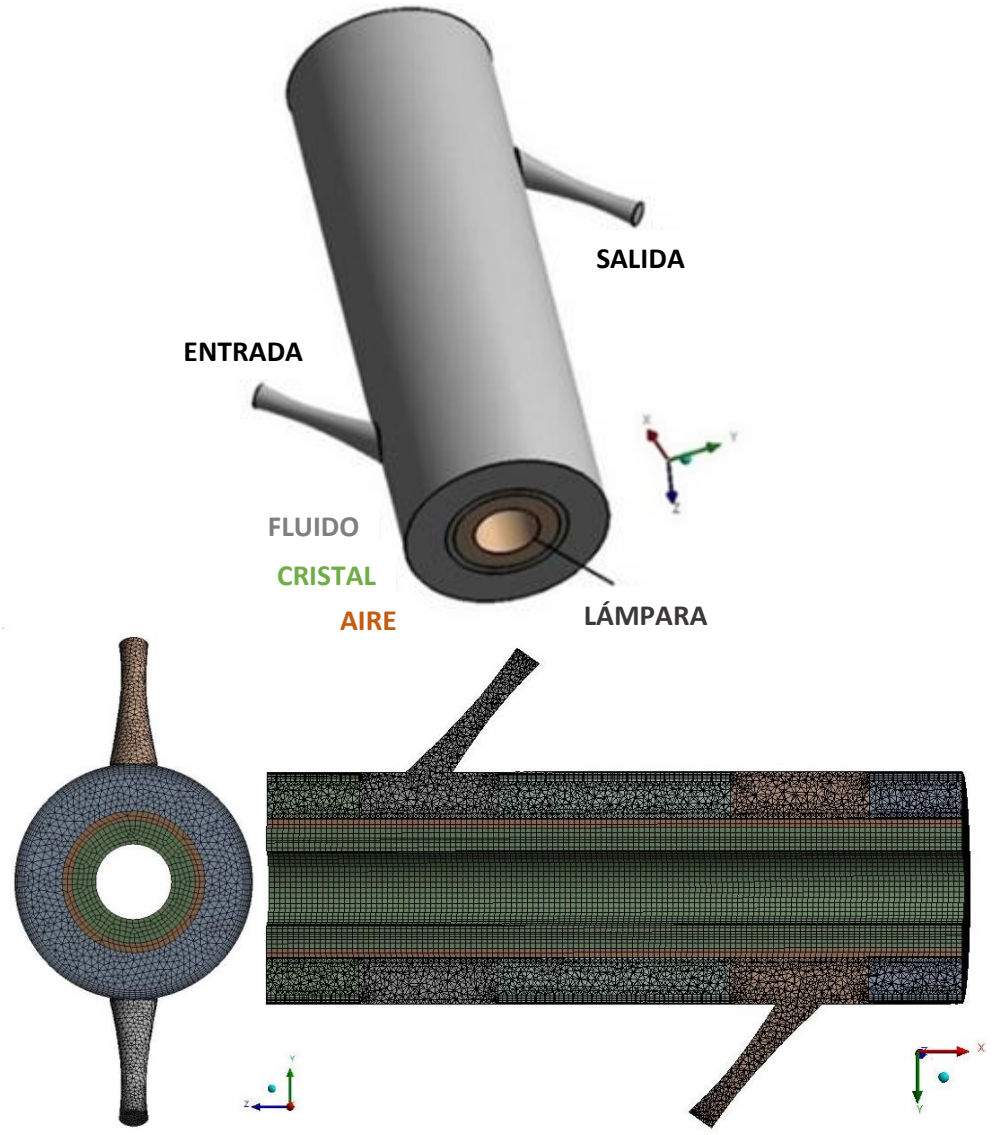


Figura 4.3. Imagen del reactor anular (RF-A) y mallado utilizado.

Utilizando este mismo mallado, se han calculado los campos de radiación, velocidades y reacción fotocatalítica. El cálculo de la radiación, la etapa más costosa en tiempo de computación, se ve fuertemente determinado por el número de celdas. La región correspondiente al interior del reactor se ha realizado utilizando un mallado tetraédrico, pues este mallado está comúnmente recomendado para la resolución de la fluidodinámica, en especial para flujos como el de este reactor, con zonas de recirculación. El espacio de aire y de vidrio (en los que no se resolverá la fluidodinámica), se ha mallado con unas celdas lo más hexagonales posibles manteniendo la conformidad en la interfaz de los diferentes dominios (la malla se realiza partiendo de que deben ser iguales las caras de las celdas que forman las paredes que tienen en común distintas regiones), debido a que este

tipo de mallado reduce considerablemente el número total de celdas que forman el modelo.

4.2.2. Distribución de luz en el reactor

En reactores fotocatalíticos, el conocimiento del gradiente de radiación incidente que se produce en el interior del reactor y que determinará la energía absorbida por las distintas suspensiones de TiO_2 es de gran importancia debido a su fuerte influencia en el rendimiento, no sólo a través de la función de dependencia de e^a en la velocidad de reacción, sino además en el efecto de la distribución de luz respecto a la de tiempos de residencia en el interior de la geometría. El conocimiento de esta distribución será clave para conocer las zonas con una mayor velocidad de degradación del contaminante y posibilitar mejoras de diseño.

Radiación incidente con medio transparente

Se ha simulado la distribución de luz en el reactor mediante la resolución de la ecuación de trasporte radiativo. Para ello, la lámpara fue simulada como un cilindro vacío, definiendo únicamente la pared externa de la lámpara, y un valor de emisión de 93.1 $W \cdot m^{-2}$, calculado a través de las especificaciones del fabricante y confirmado experimentalmente. En primer lugar se muestran los resultados de distribución de luz sin óxido de titanio, cuando el reactor se encuentra vacío (**Figura 4.4**).

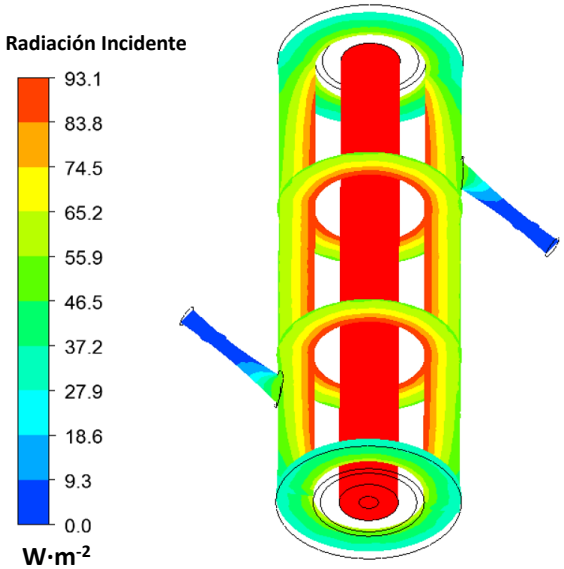


Figura 4.4. Perfil de radiación incidente en el reactor fotocatalítico anular.

El valor de radiación incidente promedio en todo el espacio aire es de 103 $W \cdot m^{-2}$, mientras que el valor de la radiación incidente promediado en todo el reactor es de 44 $W \cdot m^{-2}$. En el interior del reactor, puede verse cómo en los extremos de la geometría la radiación es

menor que en la parte central, debido al efecto de borde de la lámpara, que al emitir de manera difusa, recibe menos radiación en las celdas que forman el extremo del reactor. La radiación que escapa por los laterales del reactor es sólo un 4.2 % del total que escapa del reactor por su pared externa.

Validación de la radiación

Los datos obtenidos de las simulaciones considerando la emisión teórica de la lámpara pueden ser validados con medidas de radiación experimentales. La validación se realizó colocando la lámpara sobre una superficie horizontal y adecuando la altura de la sonda para coincidir con su centro. La sonda se situó a 5 cm de distancia de la lámpara, la distancia que delimita la pared externa del modelo, con ayuda de una regla y una cuadricula para asegurar un correcto ángulo de recepción del captador. Los resultados se compararon con los valores de radiación incidente a 5 cm ofrecidos por el modelo (**Figura 4.5**).

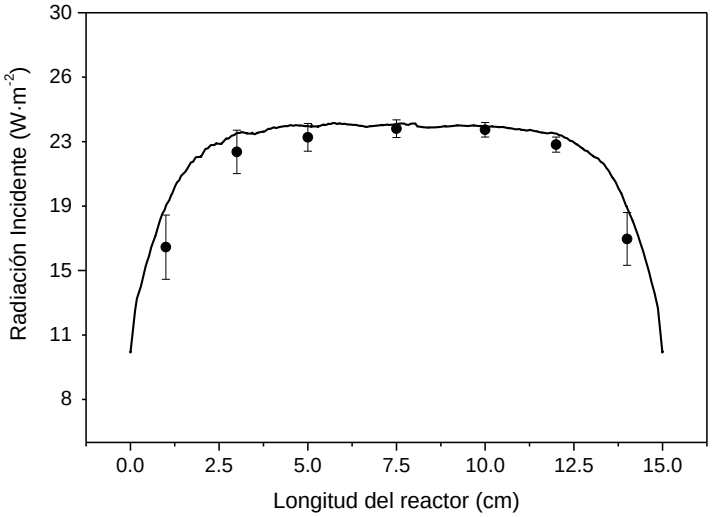


Figura 4.5. Radiación medida experimentalmente sobre la pared externa del reactor (puntos) y predicciones del modelo de simulación (línea).

Como puede observarse, la distribución de radiación calculada con el modelo reproduce de forma más que satisfactoria los valores experimentales, a pesar de no haber considerado en el modelo la menor emisión de los extremos de la lámpara. Esta validación permite utilizar con garantías la distribución de radiación obtenida como condición de contorno para la resolución de los procesos de absorción y dispersión de radiación dentro del reactor.

Radiación con óxido de titanio

Los resultados de las simulaciones cuando se utilizan diferentes concentraciones de dióxido de titanio se muestran en la **Figura 4.6**. Los perfiles representados en esta figura muestran la radiación incidente tras la absorción y la dispersión en cada celda. La absorción es el producto de la radiación incidente por el coeficiente de absorción, que es un valor constante para cada concentración de TiO_2. Como se puede ver en la imagen, la absorción tiene lugar en una región estrecha cerca de la pared de entrada de radiación, donde los valores de radiación incidente son más elevados, reduciéndose drásticamente la radiación disponible según penetra en el fluido. La región de absorción se reduce a medida que aumenta la carga del catalizador, dejando la mayor parte del reactor en oscuridad para concentraciones mayores a 0,5 $g \cdot L^{-1}$ de TiO_2.

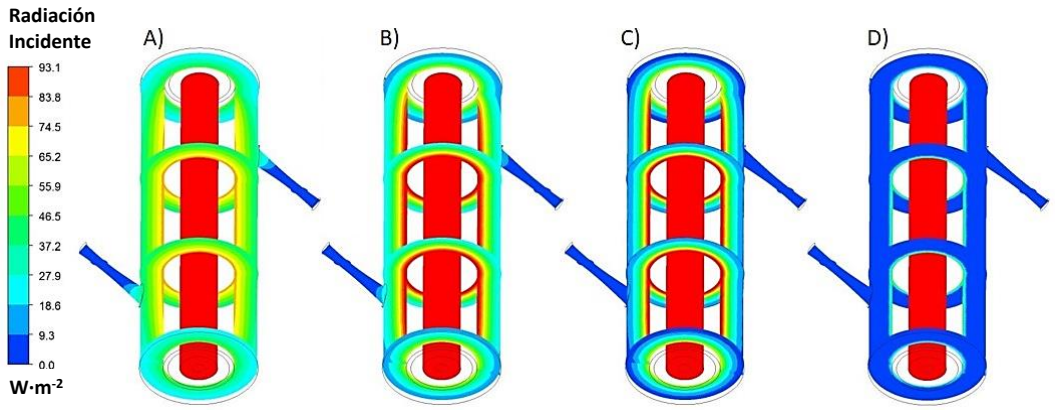


Figura 4.6. Contornos de distribución de radiación incidente para diferentes concentraciones de óxido de titanio. A) 0,01, B) 0,05, C) 0,1 y D) 0,5 $g \cdot L^{-1}$.

En la **Figura 4.7** se muestra el perfil decreciente de los valores locales de VREA, a lo largo de la posición radial de la región anular al aumentar las concentraciones de catalizador. Han sido calculados como el producto de la radiación incidente de cada celda de la posición radial y el coeficiente de absorción para cada suspensión de TiO_2. Por encima de 0,1 g L^{-1}, los perfiles se cruzan entre ellos, lo que significa que la parte más externa del reactor está absorbiendo menos radiación que cuando se usan concentraciones bajas de catalizador.

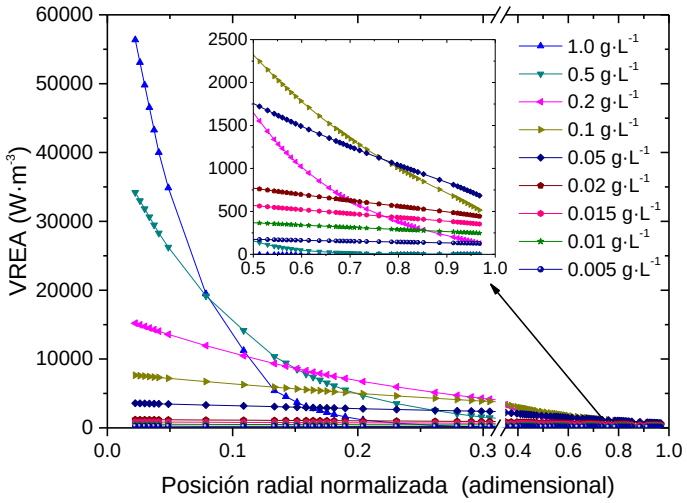


Figura 4.7. Perfiles radiales de la VREA en la región anular, calculados en el plano central del rector (los resultados son simétricos en todas las direcciones angulares).

Como era esperable, el valor total y promedio de la VREA ($W \cdot m^{-3}$) aumenta con la concentración de catalizador, como consecuencia del mayor coeficiente de absorción, alcanzando un máximo para un valor de 0,2 $g \cdot L^{-1}$ (**Figura 4.8**). Por encima de este valor, el aumento es casi despreciable y la energía total absorbida permanece aproximadamente constante. Este valor óptimo de carga de catalizador depende obviamente de la geometría del reactor, la potencia de emisión de la lámpara y las propiedades ópticas del catalizador, y por lo tanto no puede extrapolarse directamente a un sistema diferente. En cualquier caso, estos resultados están en consonancia con resultados anteriores que implican suspensiones de TiO_2 P25 para la inactivación de bacterias en un reactor fotocatalítico diferente [115].

Por otra parte, el espesor óptico correspondiente a la operación del reactor a 0,2 $g \cdot L^{-1}$ es 11,0. El espesor óptico (τ) puede calcularse como el producto del coeficiente de extinción (β, suma del coeficiente de absorción, κ, y el de dispersión, σ), y el camino óptico, que para este reactor es de 0,01 m. De acuerdo con los valores óptimos para la operación de los reactores fotocatalíticos estimados por Colina-Márquez y col. [116], utilizando un modelo de radiación de seis-flujos, este reactor trabajaría en condiciones de operación óptimas en esa concentración de catalizador.

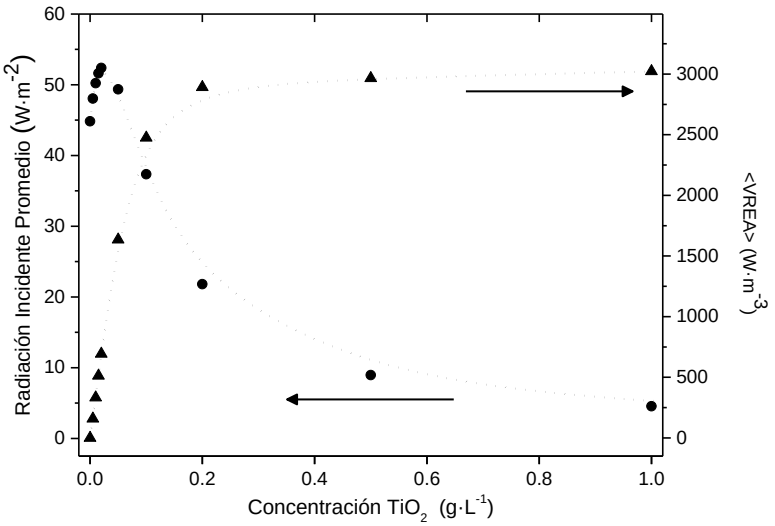


Figura 4.8. Radiación incidente promediada en volumen y VREA, en función de la cantidad de catalizador

La dispersión de la radiación tiene un efecto complejo sobre el valor promedio de radiación incidente. Como se muestra en la **Figura 4.8**, la dependencia del flujo de radiación incidente promedio en el volumen del reactor muestra un máximo a un valor de concentración de catalizador en torno a 0,02 $g \cdot L^{-1}$. La razón es que para la baja carga de TiO_2, el efecto de la dispersión en el interior del volumen del reactor reduce las pérdidas de radiación a través de la pared externa, al aumentar la radiación incidente en el reactor en más medida que la disminución debido a la absorción. Sin embargo, por encima de 0,02 $g \cdot L^{-1}$ el efecto de absorción, junto con las pérdidas por retrodispersión (luz que es dispersada en la misma dirección que la emisión), predomina sobre el efecto recuperador de la dispersión en el interior del volumen del reactor, disminuyendo la radiación incidente disponible en las regiones externas.

La **Figura 4.9** muestra el balance de energía total en el reactor. Para bajas concentraciones de catalizador, las pérdidas por retrodispersión pueden ser despreciadas. La radiación que llega a la pared externa del reactor sin ser absorbida, es la principal pérdida de energía. El aumento de la carga de catalizador conduce a un aumento en las pérdidas por retrodispersión, pero en particular aumenta la energía absorbida. Por encima de 0,2 $g \cdot L^{-1}$ las pérdidas por retrodispersión disminuyen, pero la pequeña mejora en la absorción no justifica el uso de una cantidad significativamente mayor de catalizador, ni el uso de reflectores en la pared externa del reactor para recuperar las pérdidas de radiación. El balance cierra en el valor de emisión de la lámpara (0,71 W).

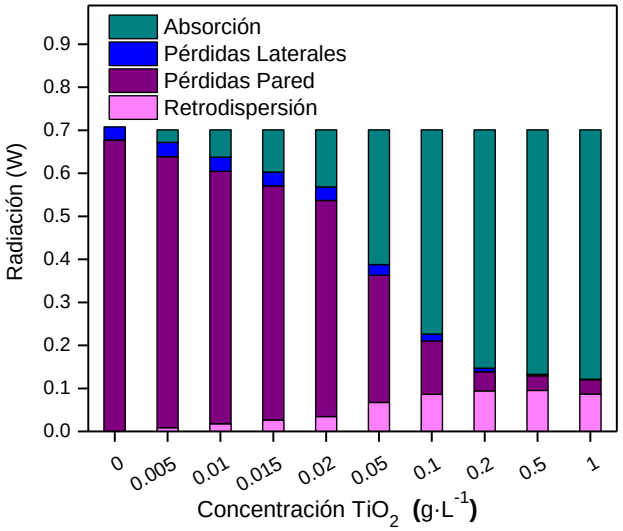


Figura 4.9. Balance de radiación en las paredes del RF-A, en función de la cantidad de catalizador.

4.2.3. Hidrodinámica y transferencia de materia

Para predecir el comportamiento de los reactores fotocatalíticos, y especialmente importante para el proceso de escalado, es necesario determinar cuantitativamente la desviación del flujo real en el reactor de los modelos ideales, y las posibles consecuencias para el funcionamiento del sistema. La magnitud de la no idealidad no es controlable en los cambios de escala, que pueden conducir a graves errores en el diseño. Con el objetivo de evaluar la desviación de modelos ideales del reactor anular, se presentan los resultados de campo de velocidades en su interior. Este reactor trabaja en régimen laminar, con una velocidad de entrada de 1,54 $m \cdot s^{-1}$. La **Figura 4.10** muestra las líneas de corriente y de la magnitud de la velocidad calculados para el RF-A asumiendo un modelo laminar (Re = 665). A partir de las líneas de corriente puede observarse claramente que el flujo no es uniforme a través de la región anular. El ángulo de 45º de inclinación de la tubería de entrada hace que el fluido, que entra a gran velocidad, impacte con la tapa posterior del reactor, y vuelva hacia a la zona anular (regiones con flujo inverso), debido a la expansión repentina y el cambio en la dirección del flujo. Por otro lado, hay una zona muerta importante en frente de la zona de salida donde la magnitud de la velocidad es muy baja.

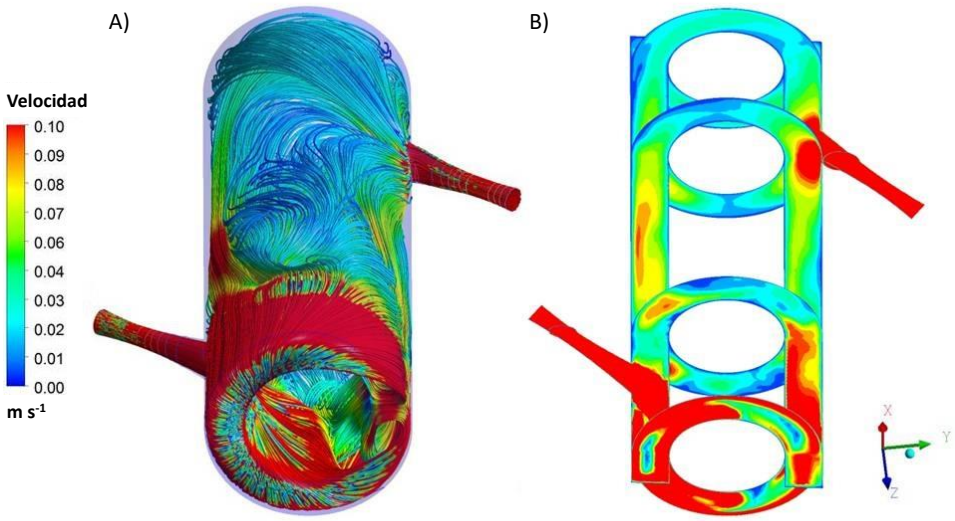


Figura 4.10. Líneas de corriente y contornos de magnitud de velocidad en diferentes planos transversales situados a 1, 5, 10 y 14 cm.

Para una mejor comprensión del patrón de flujo, los vectores de velocidad se han obtenido a distintas distancias desde la parte superior del reactor (**Figura 4.11**). Los vectores de velocidad para el plano situado a 1 cm muestran que el flujo circula desde el lado de entrada (lado izquierdo) e impacta con la pared interior, dividiendo el flujo. El fluido rodea la pared interior hasta llegar a la mitad de la corona circular, donde empieza a circular hacia la pared exterior, causando la colisión en frente del tubo de entrada. La corriente secundaria resultante de la división del flujo, va directamente a la parte inferior del reactor junto al lado de entrada. A los 5 cm hay una zona de mezcla donde la dirección de la velocidad es fluctuante. Cerca del tubo de salida, a los 10 cm, el flujo se dirige hacia la tubería de salida con velocidades más altas y de una manera más homogénea y se encuentra con la corriente secundaria que sale de la parte inferior del reactor. Después del tubo de salida (14 cm), el líquido se dirige al lado derecho para salir del reactor.

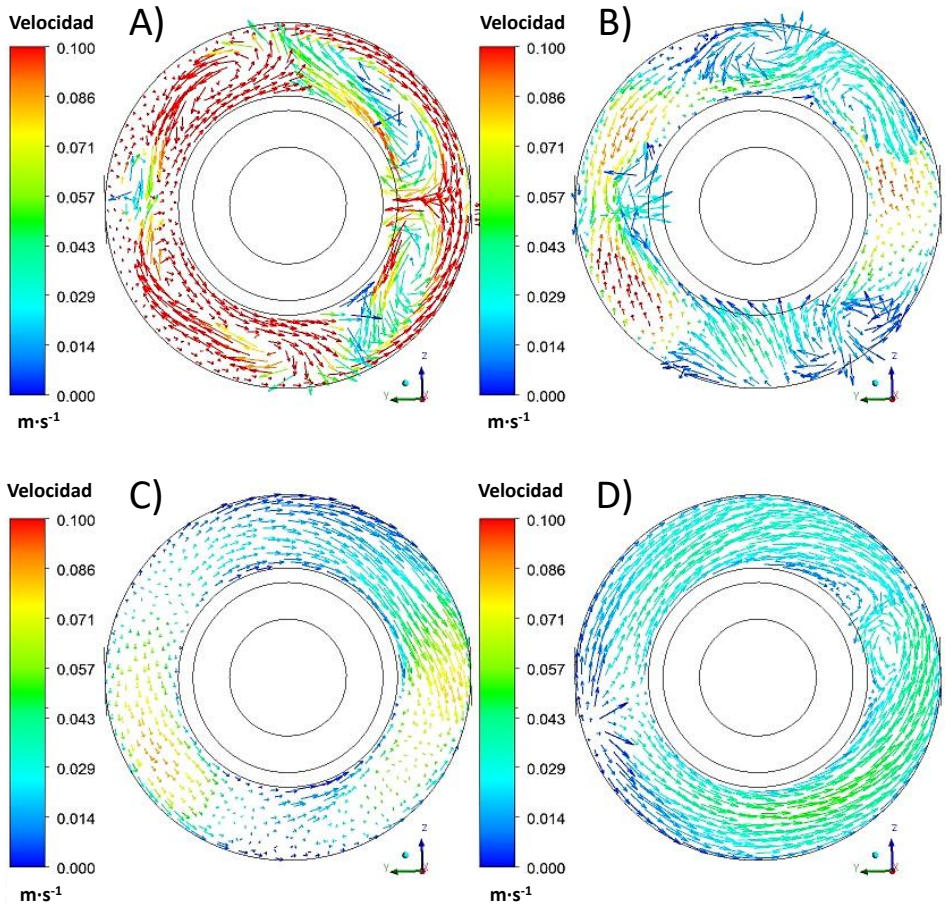


Figura 4.11. Vectores de velocidad a lo largo del plano axial a diferentes distancias desde el fondo del reactor: A) 1 cm, B) 5 cm, C) 10 cm y D) 14 cm.

Validación de la fluidodinámica

El campo de velocidad ha sido validado a través de la determinación experimental de la distribución de tiempo de residencia (*residence time distribution*, RTD) mediante inyección de un trazador. La RTD numérica se simuló resolviendo la ecuación de transporte de materia en transitorio, simulando el transporte de un trazador (azul de metileno, 0,5 mM, coeficiente de difusión $D_{(i,\,m)} = 6 \cdot 10^{-10}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ [105]) sobre el campo de velocidad laminar en estado estacionario.

La validación de flujo en el RF-A se llevó a cabo mediante la comparación de los datos experimentales con las predicciones de una simulación de estado no estacionario realizado durante 50 s con un paso de tiempo de 0,1 s. La **Figura 4.12** muestras las curvas de distribución obtenidas experimentalmente, y el resultado de la simulación.

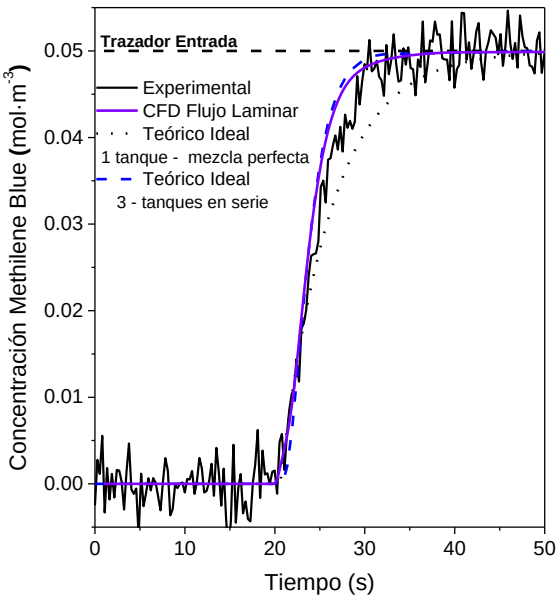


Figura 4.12. Comparación de la curva de distribución de tiempos de residencia) experimental y resultado de la simulación. Puntos y rallas representan las curvas teóricas (RT=4.23 s) para un reactor de mezcla perfecta y el modelo 3 tanques en serie, respectivamente.

El tiempo de residencia (*residence time*, RT) y el valor de varianza se calcularon como se describe en el Capítulo 3 de la presente Tesis Doctoral. Los valores calculados de RT fueron de 5,6 y 4,3s para la predicción CFD y el RTD experimental, y los valores de varianza obtenidos fueron 4,2 y el 10,6 s^2, respectivamente. Esta diferencia puede atribuirse razonablemente al error experimental asociado a los volúmenes muertos de las tuberías de la configuración RF-A. El modelo de tanques en serie, en el que el reactor anular real es sustituido por una serie de reactores de tanque agitado ideales consecutivos, se utilizó para caracterizar cuantitativamente la RTD experimental [106] siendo estimado un número de 3 reactores. La **Figura 4.12** muestra que se encontró una buena concordancia entre el RTD estimado por CFD y las predicciones teóricas del modelo de 3 tanques en serie.

Aunque el reactor está operando teóricamente bajo régimen de flujo laminar, la corta longitud del reactor y la turbulencia generada en la entrada del reactor aseguran buenas condiciones de mezcla [115]. Por otra parte, el flujo no está completamente desarrollado a través del reactor (**Figura 4.13**), a diferencia de la mayoría de los patrones de flujo calculados en otros fotorreactores anulares, en los que, a cierta distancia, se alcanza el perfil teórico de flujo laminar. Esto se debe a que los reactores anulares encontrados en bibliografía están normalmente modelados para mayores longitudes, entre 50 a 90 cm, pero presentan zonas de mezcla muy similares cerca de las regiones de entrada / salida a las encontradas en este trabajo [74,117,118]. Se ha simulado el flujo dentro de un reactor anular sin tener en cuenta las secciones de entrada para asegurar flujo completamente desarrollado dentro del reactor, y se ha calculado teóricamente siguiendo la ecuación

publicada en [107]. Además se la llevado a cabo la simulación de reactores con longitudes de 30 y 45 cm para comprobar el impacto la longitud en los perfiles de velocidad a lo largo del plano central de la región anular. Los perfiles calculados, también mostrados en la **Figura 4.13**, confirman claramente la fuerte no idealidad del flujo en el interior del volumen del reactor.

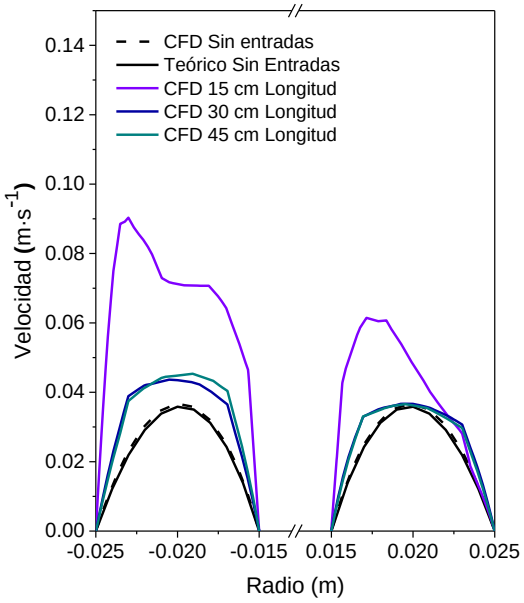


Figura 4.13. Perfiles de magnitud de la velocidad a lo largo de la posición radial en el plano central del RF-A para diferentes longitudes totales del reactor.

4.2.4. Actividad fotocatalítica

La actividad en la fotooxidación de metanol del RF-A fue simulado para diferentes valores de concentración de TiO_2 en suspensión entre 0,01 y 0,1 $g \cdot L^{-1}$. Las simulaciones se han llevado a cabo utilizando los modelos cinéticos expresados en la Ecuación 4.23 y la Ecuación 4.24, introducidos en el programa mediante una función de usuario. Los valores de los parámetros cinéticos intrínsecos necesarios para las simulaciones fueron los obtenidos a partir de los datos experimentales obtenidos en el RF-OD. Aunque se han utilizado ambos modelos, los valores de $\alpha_2 e^a$ locales obtenidos en el reactor, si bien no son estrictamente < 1, son suficientemente bajos para poder asumir una dependencia lineal frente a los valores de energía absorbida, como se muestra en la **Figura 4.14**.

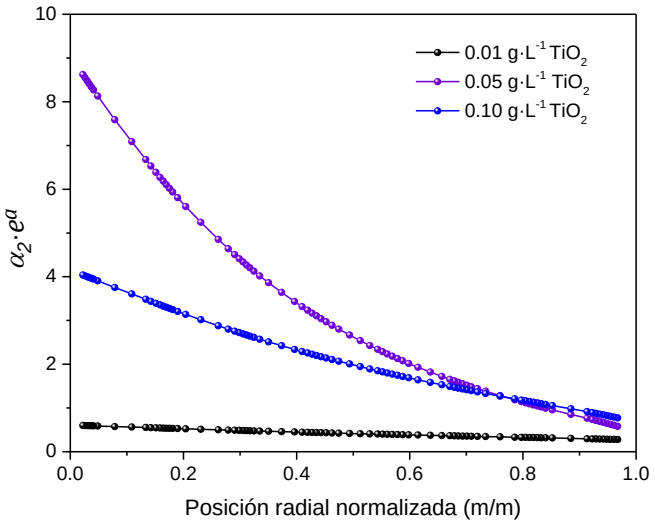


Figura 4.14. Evaluación del término $\alpha_2.e^a$ a lo largo del radio del RF-A.

La resolución del modelo CFD, incluye la cinética intrínseca de la reacción química en los balances de masa de las especies en estado no estacionario, y el trasporte de masa debido a la difusión. La evolución prevista de la concentración de formaldehído en el tanque de depósito del RF-A puede obtenerse como un dato de salida del modelo CFD. La **Figura 4.15** muestra las predicciones del modelo utilizando ambas expresiones cinéticas, y los resultados experimentales para la concentración de formaldehído en función del tiempo, para tres concentraciones de TiO_2 diferentes.

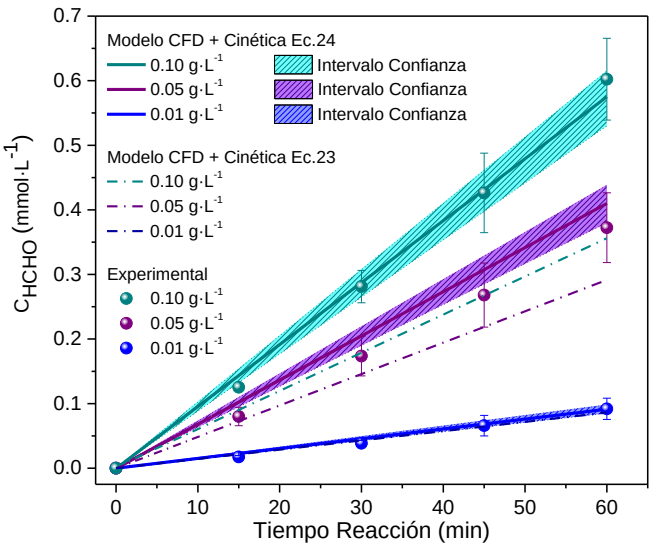


Figura 4.15. Validación de los resultados del modelo CFD en el RF-A frente a los datos experimentales para diferentes concentraciones de catalizador.

Las simulaciones utilizando el modelo cinético dado por la Ecuación 4.24 muestran una concordancia muy buena, con menos de 5% de error para 0,10 y 0,01 $g \cdot L^{-1}$ de TiO_2. Para 0,05 $g \cdot L^{-1}$ de TiO_2, se obtiene un error mayor, del 10%, calculado a partir de la diferencia entre la pendiente de la predicción de formación de formaldehído y el ajuste de los datos experimentales. En cualquier caso, estos valores pueden ser considerados más que aceptables, ya que están en el orden de magnitud del error experimental.

En cambio, las simulaciones CFD con el modelo cinético dado por la Ecuación 4.23 fallan para predecir satisfactoriamente el rendimiento del RF-A. En la **Figura 4.16** se representa la dependencia de la velocidad de reacción con la VREA promedio estimada para el reactor mediante la resolución de la RTE.

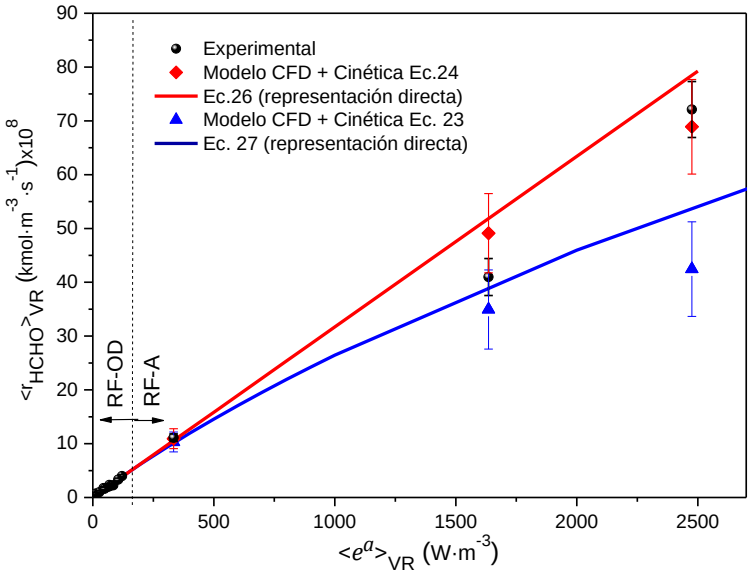


Figura 4.16. Gráfica de la velocidad de reacción frente la VREA promediada para experimentos en los reactores RF-OD y RF-A y comparación con las simulaciones CFD y la representación directa de las expresiones cinéticas.

Como se puede ver, el RF-A está operando bajo valores mucho más altos de la VREA que el RF-OD, y en consecuencia el modelo cinético está extrapolado. Como se muestra en la **Figura 4.16**, la dependencia lineal dada por la Ecuación 4.24 (en rojo) conduce a una estimación razonable de las velocidades de reacción. Sin embargo, la extrapolación de la dependencia de la VREA dada por la Ecuación 4.23 (en azul) subestima significativamente la cinética del proceso, especialmente para valores altos de la VREA promedio.

La **Figura 4.16** también muestra la comparación entre las predicciones del modelo CFD sobre la base de la descripción rigurosa de la hidrodinámica, transporte de radiación y la transferencia de materia en el reactor (puntos) en comparación con el trazado directo de las expresiones cinéticas Ec.4.26 y Ec.4.27 (líneas). En el caso de la dependencia compleja de la VREA dada por la Ecuación 23, las discrepancias pueden atribuirse tanto al modelo

de flujo no ideal a lo largo del reactor como al error derivado de la aproximación de la VREA promedio para los perfiles de radiación no uniformes tales como los presentes en el RF-A.

Sin embargo, para la dependencia lineal de la VREA dada por la Ecuación 24, las discrepancias serían debidas exclusivamente al flujo no ideal en el reactor, notándose una mejora en la predicción cuando se utiliza el modelo CFD.

Los valores locales de la velocidad de reacción química obtenidos del modelo lineal (Ec.4.24), están representados en la **Figura 4.17**. Los perfiles radiales de la velocidad de reacción a lo largo del plano de longitud media (7,5 cm) de la región anular muestran que una concentración de 0,1 $g \cdot L^{-1}$ conduce a altas velocidades de reacción cerca de la pared de entrada de radiación mientras que la parte más externa del reactor es casi inactivo. Los contornos de transferencia de materia siguen el mismo patrón que la distribución de velocidad (datos no mostrados).

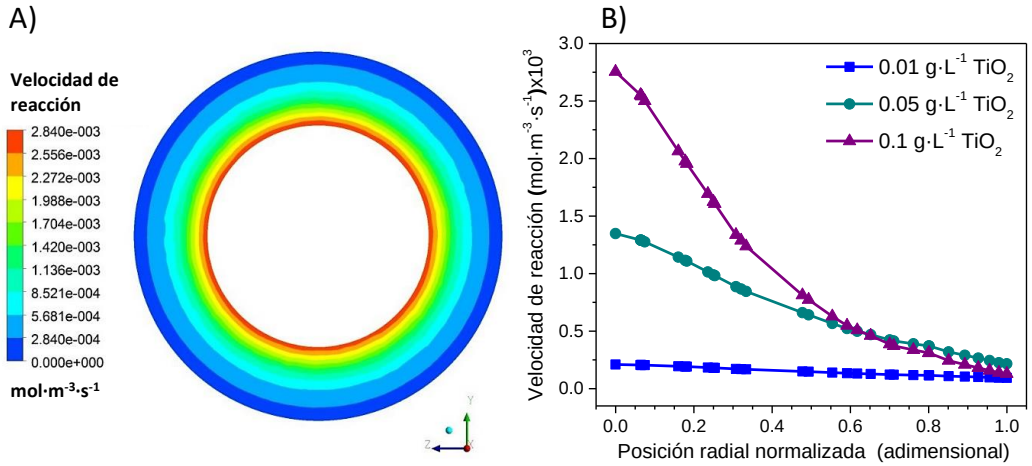


Figura 4.17. A) Valores locales de la velocidad de reacción en el plano central del RF-A (7,5 cm) para una concentración de catalizador de 0,1 g·L-1. B) Representación de los perfiles radiales en el plano central para diferentes concentraciones de catalizador. Todos los valores corresponden para un tiempo de irradiación de 1800s.

Como principal conclusión de este apartado puede decirse que la validación de las predicciones del modelo para este fotorreactor ha sido muy exitosa. Sin embargo, antes de generalizar este resultado, en el siguiente apartado se investigará la validación del modelo en la predicción de un reactor que trabaja en condiciones de iluminación muy diferentes, suministrada por dispositivos LEDs.

4.3. REACTOR FOTOCATALÍTICO TUBULAR (RF-T)

El reactor tubular presentado en esta sección es un sistema orientado en posición vertical con flujo ascendente iluminado por 36 LEDs montados en un reflector en el exterior. Los LEDs, a diferencia de la lámpara fluorescente modelada como fuente de iluminación del reactor anular presentado en el apartado previo, presentan el inconveniente de ofrecer una distribución de luz no homogénea si no son cuidadosamente distribuidos, al presentar su emisión focalizada sobre el ángulo de visión que la define.

4.3.1. Geometría y mallado

Las dimensiones del reactor han sido definidas para ser lo más reales posibles, descritas en el apartado 3.1 del Capítulo 3 de la presente Tesis Doctoral. El modelo consta de dos dominios, uno formado por aire en la parte exterior del reactor y otro formado por el reactor propiamente dicho, donde puede definirse una suspensión de óxido de titanio para el cálculo de la distribución de luz, o una mezcla de las especies químicas que constituyen el fluido reactivo para la simulación de la reacción fotocatalítica. Para disminuir el tiempo de computación, sólo la mitad del reactor ha sido incluido en el modelo, usando el eje de simetría presente en el plano XY. La pared exterior del reactor, de aluminio reflector, ha sido reproducida incluyendo los agujeros que posee el reactor para cambiar de posición los LEDs. La distancia real de los LEDs se ha tenido en cuenta, pues estos se encuentran ligeramente separados del metal por cuestiones de montaje. Los LEDs se han simulado como superficies planas cuadradas de 2,2 mm de lado, siguiendo las especificaciones del suministrador. Los LEDs están distribuidos en 4 columnas de 9 LEDs alternados con otras 4 columnas de 9 agujeros disponibles para modificar la posición de los LEDs. En la **Figura 4.18** se muestra una representación del modelo CFD generado.

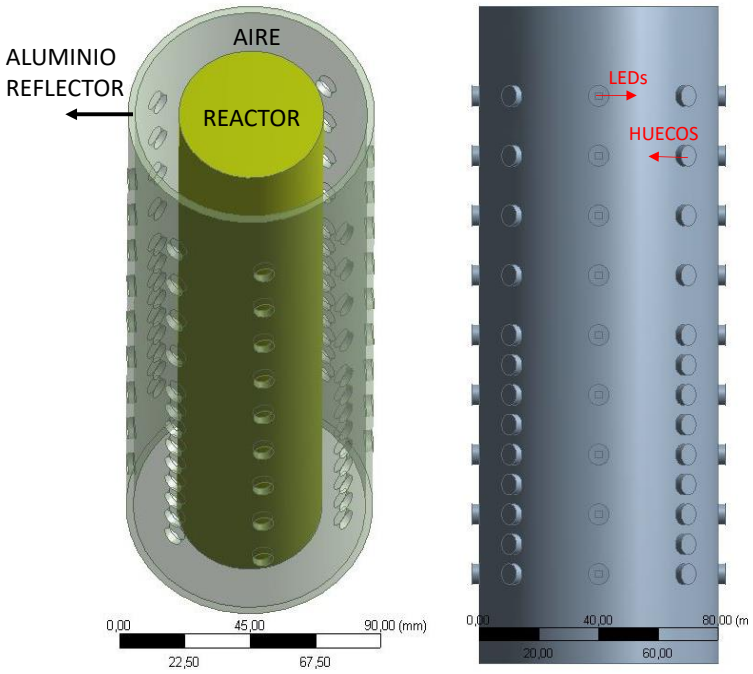


Figura 4.18. Representación del modelo del reactor fotocatalítico tubular.

Al ser la fluidodinámica mucho más sencilla que la del reactor previamente estudiado, en el interior del reactor se han utilizado celdas hexaédricas regulares, que disminuyen el número de elementos considerablemente. La malla seleccionada tiene 316359 celdas, con un volumen medio de celda de 1,74 mm^3. La densidad de la malla es inferior a la utilizada en el modelo anterior, pues el cálculo de la reflexión aumenta la complejidad del cálculo y esta densidad del mallado se ha encontrado suficiente para esta geometría. En el exterior del reactor, debido a que los LEDs se encuentran desplazados del soporte de aluminio, generando geometrías de pequeño tamaño, se ha utilizado un mallado más irregular tetraédrico con capacidad de adaptarse a la geometría circular (**Figura 4.19**).

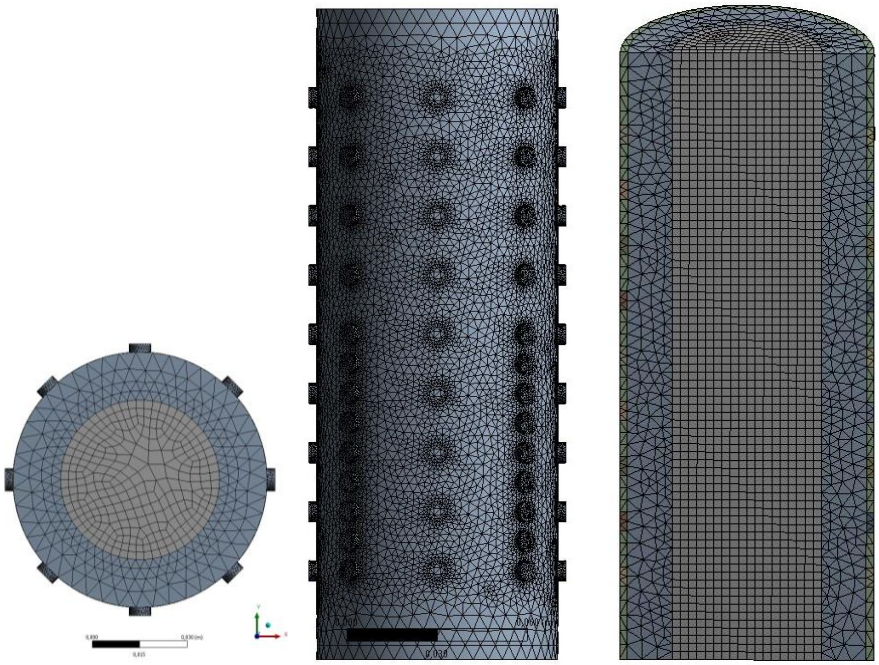


Figura 4.19. Disposición de los LEDs y mallado seleccionado.

4.3.2. Distribución de luz en el reactor

Debido a limitaciones derivadas de la disipación de calor, los LEDs se han utilizado en un intervalo de emisión entre el 5% y el 20% de su potencia máxima, realizándose en caso necesario la corrección de la emisión del dispositivo por efecto de temperatura de acuerdo a las especificaciones del suministrador. Al 5% de la potencia eléctrica máxima admitida, los 36 LEDs emiten en total 1,03 W, mientras que este valor ascience a 1,96 W, 2,67 W y 3,64 W para valores de potencia eléctrica del 10%, 15% y 20% del máximo respectivamente. Todos los valores son superiores a la emisión de la lámpara fluorescente del RF-A previamente presentado, que emitía 0,7 W.

Radiación incidente con medio transparente

En la **Figura 4.20** se muestra la radiación incidente en el reactor y en el espacio de aire comprendido entre los LEDs y el reactor, cuando son iluminados con las distintas intensidades estudiadas, y el reactor no contiene un medio que produzca absorción o dispersión de luz. En esta situación, se alcanzan elevados valores de radiación incidente promedio en el reactor, de hasta 500 $W \cdot m^{-2}$ en el interior para la potencia máxima estudiada, a diferencia del RF-A, en cuyo interior se alcanzaba un promedio de 44 $W \cdot m^{2}$.

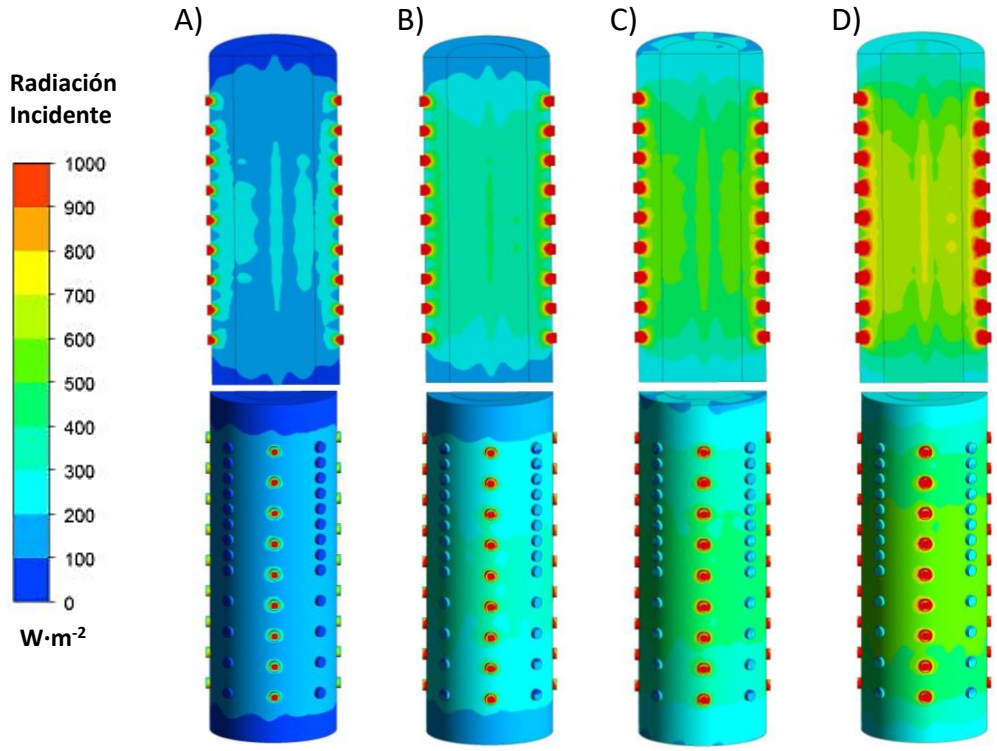


Figura 4.20. Radiación incidente en el reactor en ausencia de óxido de titanio para distintas potencias eléctricas A) 5%, B) 10% C) 15% D) 20%.

La **Figura 4.21a** muestra los valores de radiación incidente promedio en el reactor, cuando la pared externa es aluminio reflector, y en el caso de que fuera una pared transparente. Estos valores tan altos de radiación incidente en el interior del reactor, son debidos a la presencia de la camisa de aluminio reflectora especular (con un 10% de contribución difusa), que prácticamente aumenta 5 veces los valores de radiación incidente en el interior respecto a un caso sin reflector. En la **Figura 4.21b** se muestra el balance en el interior del reactor en las condiciones de iluminación más altas utilizada (20%), para el caso con reflector y sin él. El efecto de la reflexión ocasiona que la luz abandone el reactor en mayor proporción por las tapas superior e inferior del modelo, y por los agujeros que tiene la camisa reflectora, aunque un porcentaje elevado es absorbido por el aluminio y perdido en forma de calor. En el caso de no utilizar el material reflector, prácticamente toda la luz abandonaría el reactor directamente por la pared circular externa.

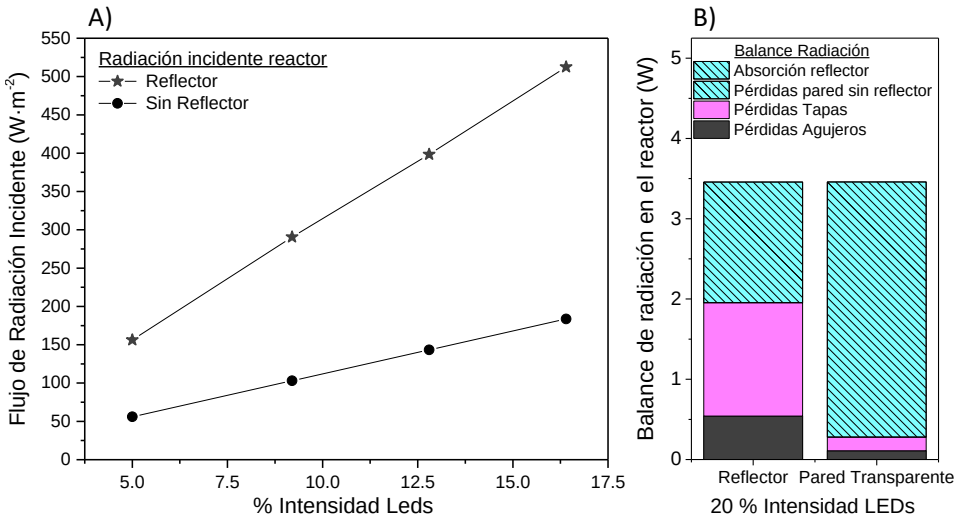


Figura 4.21. A) Flujo de radiación incidente en el reactor en ausencia de óxido de titanio para distintas intensidades de luz, cuando la pared externa del reactor es transparente a la luz, o es un reflector especular. B) Balance de radiación a través de las paredes en ambos casos.

Pese al efecto de la reflexión producida por el recubrimiento de aluminio, la homogeneidad que se obtiene en el interior del reactor, es mejorable. Para analizar la homogeneidad en el reactor, se han exportado los datos de flujo de radiación incidente de todas las celdas que forman el interior del reactor y se ha calculado el valor promedio, la desviación estándar, y la desviación estándar relativa, que permitirá comparar condiciones de iluminación diferentes. El reactor construido, con reflector, tiene un valor de radiación medio de 512,5 $W \cdot m^{-2}$ y un valor de desviación relativa de un 23% frente al caso sin reflector con el que se obtendría una desviación relativa del 43, 1% y un flujo medio muy inferior.

Para comprobar si la homogeneidad en el interior del reactor podría incrementarse cambiando la posición de los LEDs, se ha realizado un nuevo modelo en el que los LEDs se distribuyen en 6 filas y 6 columnas, para la misma intensidad de radiación. Por otro lado, aumentar la distancia entre la pared del reactor y los LEDs (haciendo el diámetro del soporte de los LEDs más grande), puede mejorar también la homogeneidad dentro del reactor, aunque el flujo que llegaría al interior sería sensiblemente más bajo. A modo de ejemplo, se han simulado dos condiciones en las que el reactor mantiene la misma altura, en una los LEDs se distribuyen en 6 filas y columas y el soporte de los LEDs mantiene el mismo diámetro, 0,8 m, lo que deja una distancia entre los LEDs y la pared del reactor de 1,5 cm y en la segunda, se ha aumentado la distancia de los LEDs al doble (3 cm, 11 cm diámetro del soporte de los LEDS). La **Figura 4.22** muestras los resultados de flujo de radiación incidente para esta distribución de LEDs.

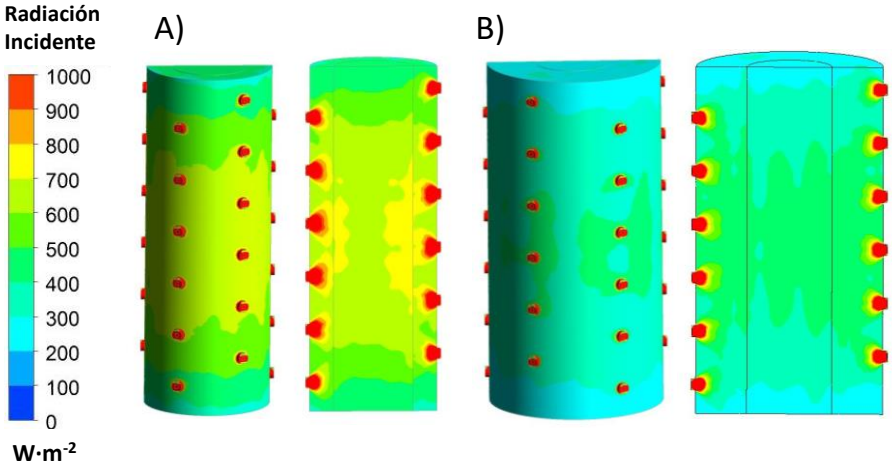


Figura 4.22. Flujo de radiación incidente en el reactor cuando los LEDs se distribuyen en 6 columnas y 6 filas. A) Diámetro soporte LEDs 0,08m, B) Diámetro soporte LEDs 0,11m.

La desviación relativa en el interior del reactor (**Tabla 4.4**) disminuiría a aproximadamente la mitad del valor obtenido con 4 columnas de LEDs, distribuidos en 9 filas, manteniendo el mismo diámetro del reflector. Si se aumentara además el diámetro del reflector, y por tanto la distancia de los LEDs a la pared del reactor, la homogeneidad aumentaría ligeramente, pero dismunuiría en mayor medida el flujo medio en el reactor. Estas modificaciones no han sido incluidas en el reactor en el momento del desarrollo de esta investigación, pero se contempla como línea futura el uso de esta herramienta para la optimización de la distribución de luz en este tipo de reactores iluminados por LEDs, cuya luz focalizada en el ángulo de emisión hace este aspecto especialmente relevante.

Tabla 4.4. Configuraciones de LEDs utilizadas en el RF-T.

Distribución Leds	Reflector	Diámetro soporte LEDs (Reflector, m)	Flujo Medio ($W \cdot m^{-2}$)	Desviacion Relativa (%)
9x4	No	0.08	183.7	43.1
9x4	Si	0.08	512.5	23
6 x 6	Si	0.08	620	16.6
6 x 6	Si	0.11	373.6	14.8

Validación de la radiación

Las predicciones realizadas por el modelo de radiación considerando el reflector, han sido validadas con datos experimentales. Para ello, se ha utilizado la sonda del espectrorradiómetro colocada en cada uno de los agujeros realizados en la camisa metálica del reactor. Debido a los altos flujos utilizados, se ha empleado un reductor de la superficie externa de la sonda para evitar la saturación del detector. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.23**. Las simulaciones se han realizado tanto con los flujos teóricos (obtenidos a partir de las especificaciones del fabricante), como con los flujos de emisión recalculados utilizando el factor de reducción de la emisión en función de la temperatura

a la que se ven sometidos los LEDs, siguiendo también las especificaciones del fabricante. Cuando se aplica dicha corrección, los resultados experimentales y la predicción del modelo computacional son suficientemente cercanos, teniendo en cuenta las suposiciones incluidas en el modelo (especialmente las relacionadas con la absorción del aluminio y el porcentaje de reflexión difusa debido a la rugosidad que posee, explicadas en el apartado 3.6.1).

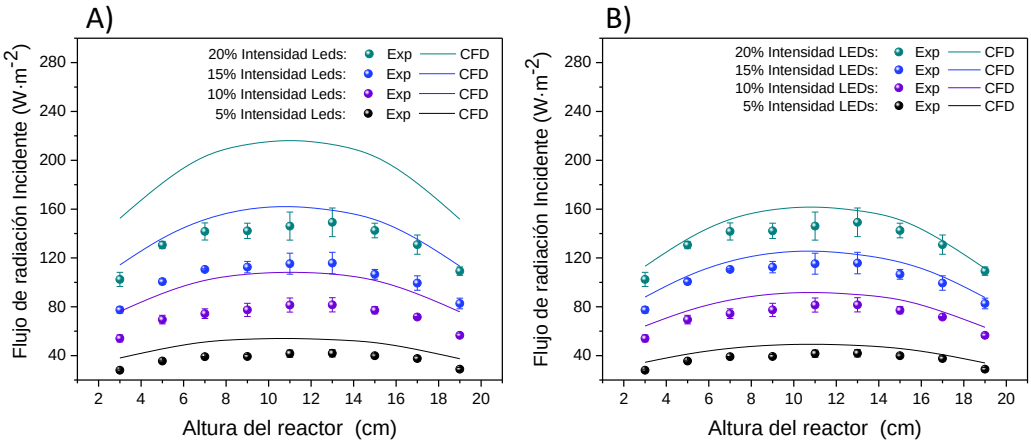


Figura 4.23. Validación del modelo de radiación. A) Sin corrección de la temperatura. B) Con corrección de la temperatura.

Radiación con óxido de titanio

En estas simulaciones se ha estudiado la energía absorbida en el interior del reactor cuando se utilizan concentraciones diferentes de TiO_2 entre 0,05 $g \cdot L^{-1}$ y 0,7 $g \cdot L^{-1}$, para las mismas 4 intensidades de emisión. En la **Figura 4.24**, se muestran los resultados del flujo de radiación incidente promedio en el reactor y velocidad volumétrica de absorción de energía, VREA, también promediada en el reactor, para todas las condiciones estudiadas.

Los valores del flujo de radiación en el reactor y energía absorbida promedio son proporcionales a la radiación emitida, como se esperaba. La cantidad óptima de catalizador para este reactor resulta 0,1 $g \cdot L^{-1}$, según los resultados promediados proporcionados por el modelo, ya que aumentar la concentración por encima de 0.1 $g \cdot L^{-1}$ no resultaría en una mayor absorción. Este valor es la mitad del obtenido en el RF-A, ya que al tener un mayor paso óptico, la densidad óptica obtenida en el máximo de absorción es similar (13,8 en el RF-T frente a 11 en el RF-A).

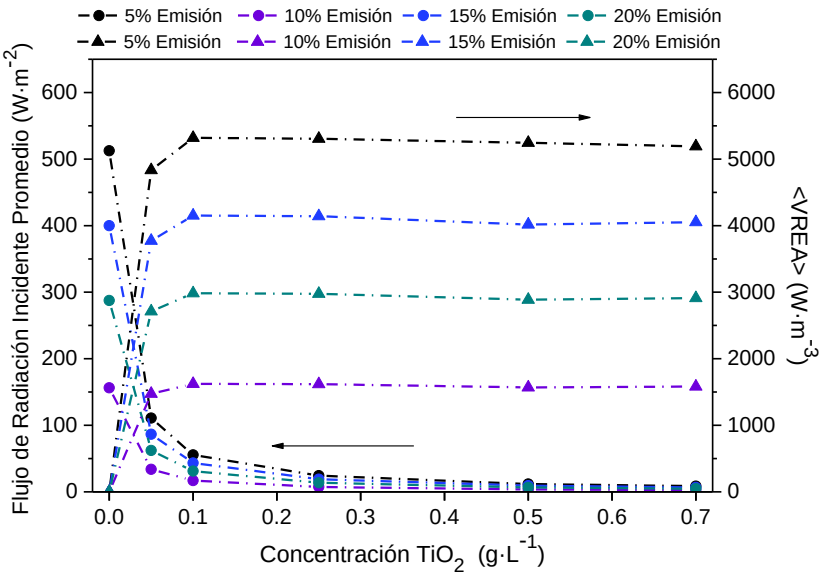


Figura 4.24. VREA y radiación incidente promediada en el volumen del RF-A y, en función de la cantidad de catalizador.

Para una mejor comprensión de la distribución de la absorción en el reactor, la **Figura 4.25** representa la radiación incidente sobre el plano central del reactor para el valor máximo de emisión estudiado, y distintas concentraciones de catalizador. Para estos casos, se observa como a partir de la concentración de 0,1 $g \cdot L^{-1}$, aumentar la concentración de TiO_2 produce prácticamente los mismos perfiles de absorción: la absorción tiene lugar en una región estrecha muy cercana a la pared y el interior del reactor está completamente a oscuras para estas concentraciones.

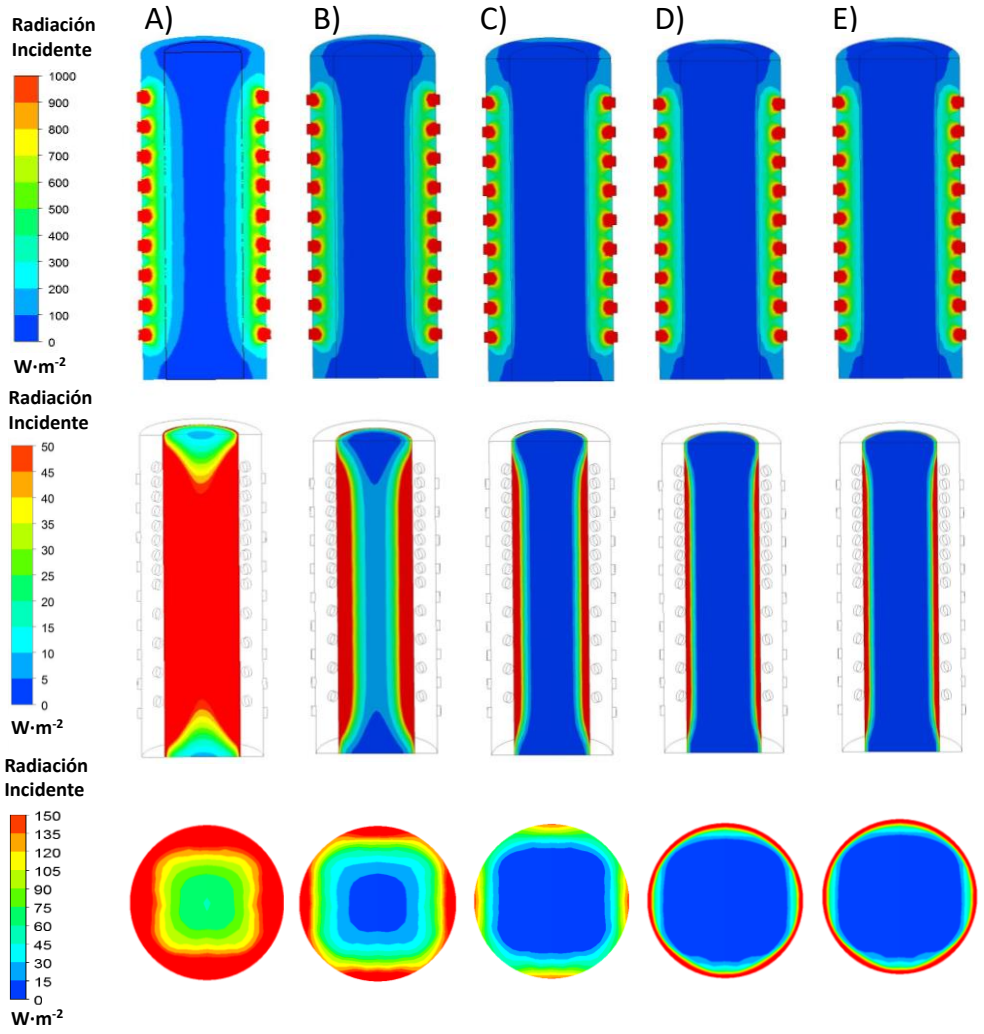


Figura 4.25. Radiación incidente en la sección transversal del RF-T para el 20% de intensidades de emisión al añadir distintas cantidades de óxido de titanio. A) 0,05 g·L^{-1}, B) 0,10 g·L^{-1}, C) 0,25 g·L^{-1}, D) 0,5 g·L^{-1}, E) 0,7 g·L^{-1}.

Si se representan los perfiles de energía absorbida a lo largo del radio para las concentraciones de TiO_2 utilizadas (**Figura 4.26**), puede verse como la forma de los perfiles en el interior varía notablemente con la concentración de catalizador. En el caso de la concentración más baja, 0,05 g·L^{-1} se alcanzan valores más elevados de radiación en el interior, donde la absorción es importante, siendo el perfil más plano. Sin embargo, cuando la cantidad de TiO_2 aumenta 5 veces, toda la absorción tiene lugar en la región externa del reactor, y no hay absorción en el interior.

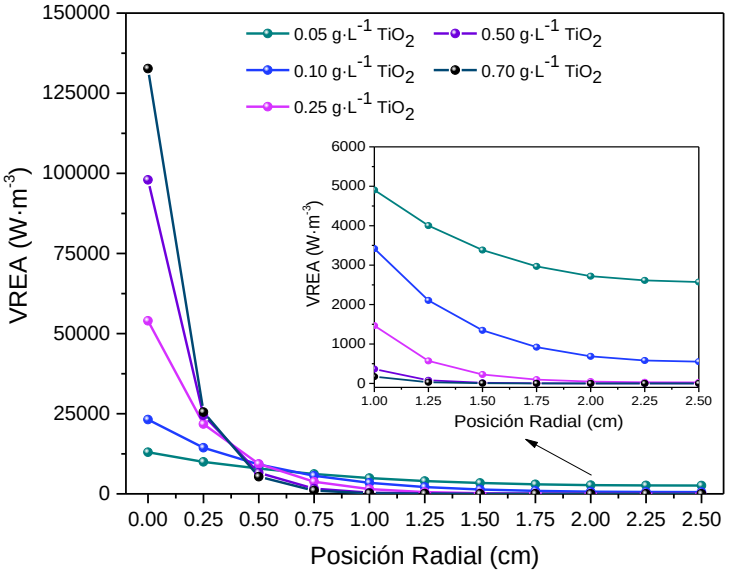


Figura 4.26. Perfiles radiales de la VREA en la región tubular, calculados en el plano central del RF-T.

Pese a que los perfiles de radiación local a lo largo del radio siguen cambiando, especialmente en la región próxima a la fuente de emisión, el valor promedio en el reactor se mantiene aproximadamente constante a partir de 0,1 $g \cdot L^{-1}$. Esta diferencia entre los valores puntuales y promedio será importante en el análisis de los resultados fotocatalíticos. Los perfiles obtenidos para el resto de intensidades de luz inferiores utilizadas, son completamente proporcionales a los presentados para un 20% de potencia, por lo que no se muestran.

Por último, se presenta el balance de radiación global obtenido en el reactor (**Figura 4.27**, para el porcentaje de emisión de 20%). La energía absorbida en este reactor, para la concentración óptima de 0,1 $g \cdot L^{-1}$, representa el 63% de la radiación emitida. En las condiciones óptimas de operación del RF-A, representaba en 83% del balance energético. Parte de esa energía perdida por la zona superior e inferior del reactor (tapas), que supone un 8,2% de la energía emitida, podría alcanzar la mezcla reactiva, pues el modelo geométrico computacional de este reactor fue simplificado a la longitud del tubo reflector, pero estos resultados indican, que parte de la radiación puede escapar por las zonas superiores e inferiores del reactor debido a la reflexión de la pared externa. La absorción total del aluminio reflector supone un 18% de la emisión. Un 5,3 % de las pérdidas, puede evitarse con la fabricación de tapas reflectoras para evitar las pérdidas por los agujeros realizados para que puedan adoptarse nuevas configuraciones de dispositivos LEDs. El total resultante de cada balance en el reactor, coincide con el valor de emisión.

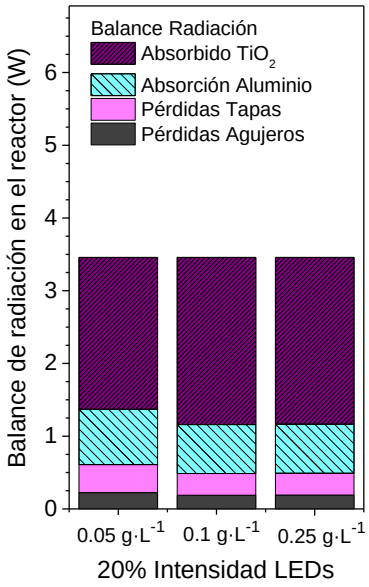


Figura 4.27. Balance de radiación en el interior del RF-T.

Una vez obtenida la distribución de VREA en el reactor en las condiciones estudiadas puede procederse a la resolución del campo de velocidades en su interior.

4.3.3. Hidrodinámica y transferencia de materia

El RF-T trabaja en régimen laminar, con un número de Reynolds medio de 704, calculado a partir del valor experimental de caudal de 1,66 $L \cdot min^{-1}$, equivalente a una velocidad media en la sección simulada de 0,014 $m \cdot s^{-1}$. El reactor ha sido simplificado en su diseño, y el modelo resultante es bastante sencillo a efectos de cálculos fluidodinámicos, al tratarse de una tubería recta. Se ha modelado el campo de velocidades considerando el fluido como agua. En la **Figura 4.28** se presentan las velocidades alcanzadas en el interior del reactor.

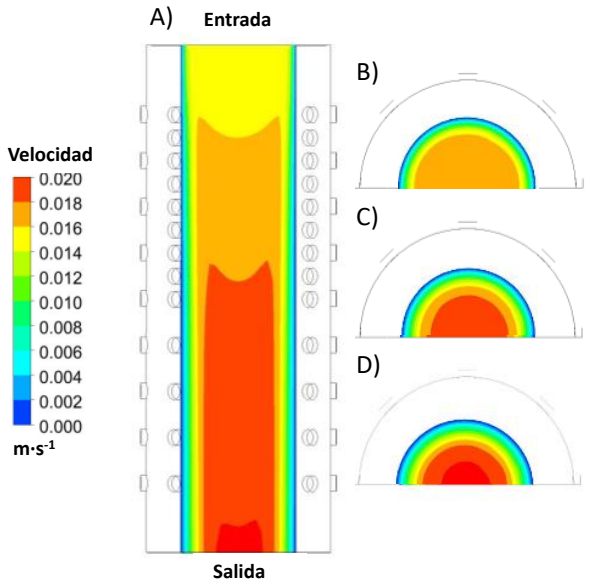


Figura 4.28. Contornos de magnitud de velocidad representados sobre el plano de simetría del reactor (A) y en varios planos de la sección tubular: B) 5,5 C) 11 y D) 16,5 cm.

El perfil parabólico obtenido se ha representado en la **Figura 4.29**. Se ha incluido además el perfil teórico calculado para una tubería en régimen laminar con flujo completamente desarrollado, según la ecuación 3.8 descrita en el apartado 3.3, Modelado de la fluidodinámica.

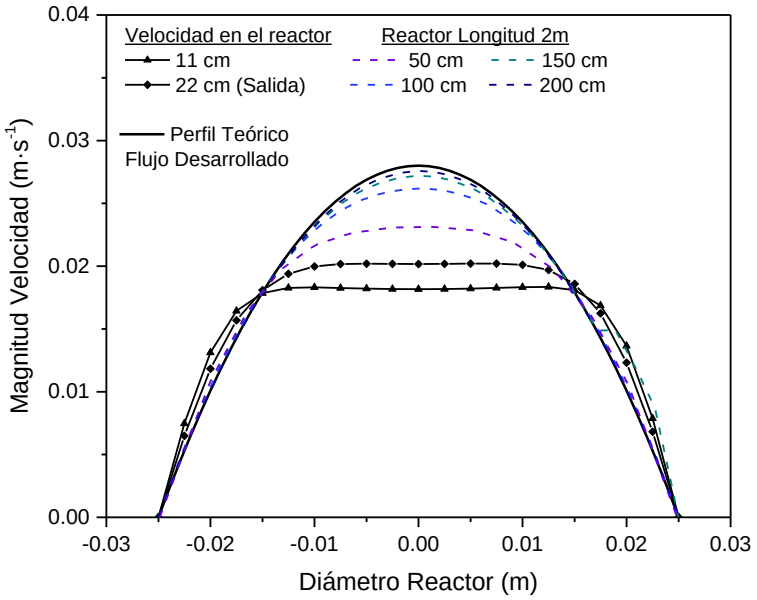


Figura 4.29. Perfil de la velocidad a lo largo del radio del RF-T.

Las velocidades obtenidas en la salida del reactor siguen el perfil típico del flujo laminar en desarrollo. Puede verse como, al aumentar la distancia desde la entrada, el perfil se estrecha y aumenta el valor central de velocidad máxima, pero son necesarias longitudes mayores para alcanzar el perfil laminar teórico esperado. Se ha simulado, manteniendo la misma densidad de mallado, un reactor del mismo diámetro y 2,5 metros de longitud. El resultado de esta simulación es que el perfil no cambia a partir de los 2 metros de longitud, en los que se alcanza el perfil desarrollado teórico.

4.3.4. Actividad fotocatalítica

Siguiendo el protocolo descrito en la sección de procedimiento experimental, se ha evaluado la actividad fotocatalítica con dos concentraciones de TiO_2 y cuatro intensidades de emisión de los dispositivos LEDs. En la **Figura 4.30** se encuentran representadas las velocidades de reacción aparentes correspondientes a cada valor de energía absorbida promedio resultado de las simulaciones. La figura incluye también la comparación con las velocidades de reacción obtenidas en el RF-A. Podemos observar cómo para este reactor, un aumento en la VREA promedio no conlleva un aumento proporcional en los valores de velocidad de degradación de metanol y aparición de formaldehido. Este comportamiento es indicativo de un modelo cinético con una dependencia no lineal de la energía absorbida, como resultaba del modelo cinético intrínseco propuesto para la degradación de metanol.

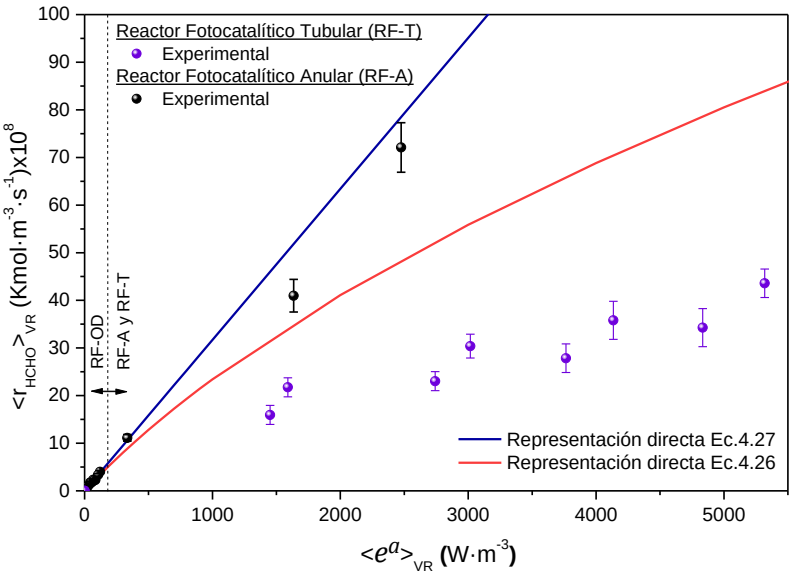


Figura 4.30. Velocidades de reacción aparentes de formación de formaldehido obtenidas en el RF-A y en el RF-T para distintas condiciones de energía absorbida, junto con la representación directa de las ecuaciones cinéticas propuestas con los parámetros obtenidos en el RF-OD.

Se ha incluido también en la **Figura 4.30** la representación directa de la expresión cinética propuesta utilizando los parámetros intrínsecos obtenidos en el RF-OD, comprobando que el comportamiento de esta función no dista mucho de la tendencia de las velocidades de reacción promedio obtenidas en el reactor. Por este motivo, las simulaciones se han realizado para este reactor utilizando la expresión 4.23 y los correspondientes parámetros cinéticos de este modelo (**ver Tabla 4.3**).

$$r_{HCHO} = \alpha_1 \left(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 e^{a}} \right) \qquad \text{[Ec.4.23]}$$

Los elevados valores de $\alpha_2 e^{a}$ calculados en diferentes puntos del radio de este reactor y representados en la **Figura 4.31**, apoyan el uso de esta expresión cinética.

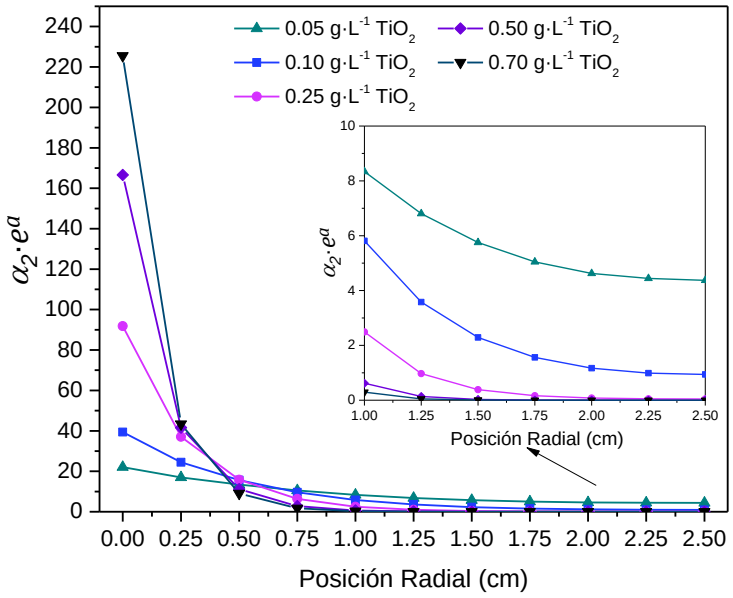


Figura 4.31. Evaluación del término $\alpha_2 e^{a}$ a lo largo del radio del RF-T, para un porcentaje de emisión del 20% del máximo de potencia.

Las figuras 4.32 y 4.33 muestran los resultados de la simulación en régimen no estacionario de la reacción de oxidación de metanol para las distintas condiciones experimentales. Se han representado los valores de concentración de formaldehido frente al tiempo utilizando diferentes concentraciones de catalizador y su comparación con los resultados obtenidos.

El modelo cinético intrínseco propuesto ha sido capaz de predecir satisfactoriamente el comportamiento en el reactor con bastante exactitud. El error generado al utilizar este modelo se ha calculado como la diferencia entre la pendiente obtenida de los datos experimentales y la pendiente de los resultados de la predicción. Para la concentración de catalizador más baja utilizada y para todas las intensidades de luz se han obtenido errores inferiores al 8% respecto a las concentraciones finales obtenidas en el laboratorio tras 60 minutos de reacción (**Figura 4.32**).

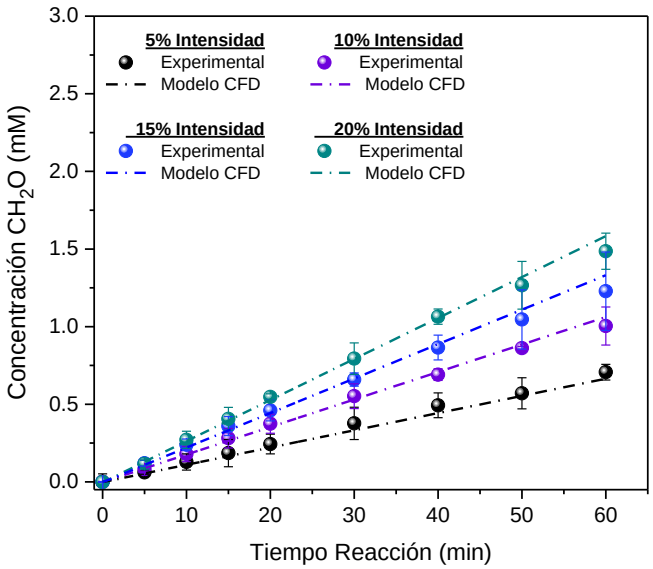


Figura 4.32. A) Resultados experimentales frente a resultados de la simulación para la producción fotocatalítica de formaldehido utilizando 0,05 g·L^{-1} de TiO_2 y diferentes intensidades de iluminación.

La formación de formaldehido predicha para las concentraciones de 0,1 ha resultado menos precisa. Para la concentración de 0,1 g·L^{-1} (**Figura 4.33**), el modelo predice velocidades de reacción ligeramente inferiores a las experimentales, sin embargo, teniendo en cuenta el elevado error del ajuste cinético y experimental del que se han obtenido los parámetros cinéticos, la concentración de formaldehido predicha con este modelo cinético puede decirse que es también bastante acertada.

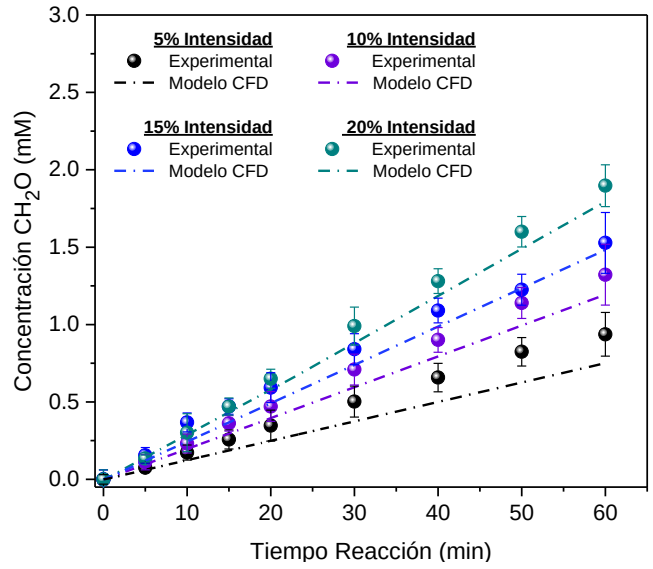


Figura 4.33. A) Resultados experimentales frente a resultados de la simulación para la producción fotocatalítica de formaldehido utilizando 0,1 g·L^{-1} de TiO_2 y diferentes intensidades de iluminación.

En la **Figura 4.34** se muestran los valores de las velocidades de reacción en el reactor obtenidas experimentalmente, y mediante el modelo computacional, frente al cálculo directo utilizando el valor de energía absorbida promedio obtenido en el reactor. El error cometido al utilizar el valor promediado de energía de reacción es mayor al 200%. En el caso de reactores trabajando con espesores ópticos elevados, y en los que la velocidad de reacción deja de ser lineal con la energía absorbida, éstos resultados reafirman la necesidad de recurrir a modelos computacionales capaces de trabajar con cálculos diferenciales de velocidad de reacción, ya que el promedio de la energía absorbida en el reactor deja de ser representativo del comportamiento cinético encontrado.

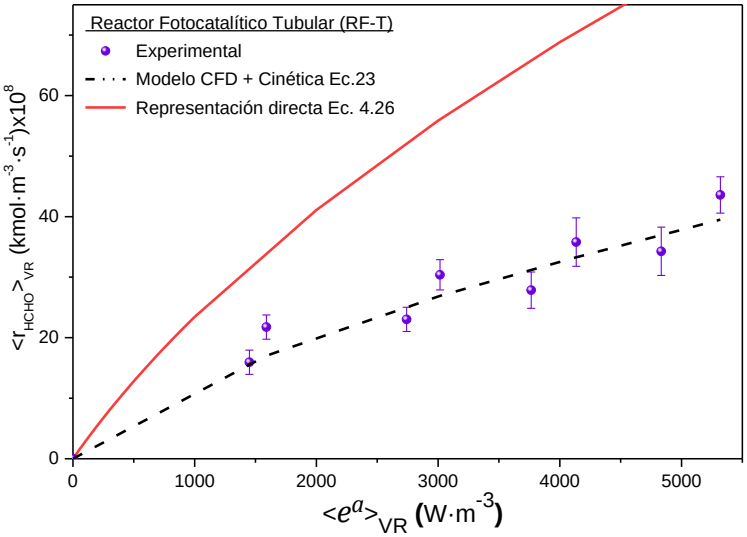


Figura 4.34. Comparativa entre las velocidades de reacción experimentales y las predichas por el modelo.

Habiendo confirmado la validez del modelo propuesto para predecir el comportamiento de dos reactores tan diferentes, iluminados bajo fuentes de luz artificiales, el siguiente paso de la investigación consistió en el estudio de un reactor iluminado mediante una lámpara que simula el espectro solar, y en condiciones de iluminación solar natural.

4.4. RF-CPC: ILUMINACIÓN ARTIFICIAL

4.4.1. Geometría y mallado

Para el diseño del reflector del CPC, se ha utilizado la ecuación de la parábola que define el colector compuesto, definida en *Matlab*, y que ha sido importada a *AutoCad* para la realización del resto de regiones de la geometría. La geometría acabada se importó en la herramienta *Ansys Design Modeller*, para adaptarla a su uso dentro de este programa.

En la **Figura 4.35** se muestran los diferentes dominios del modelo computacional utilizado. El RF-CPC está compuesto por tres regiones, el reactor tubular propiamente dicho, la pared transparente que lo delimita, y el espacio de aire entre el reactor y el reflector especular CPC que define la geometría del modelo. Como se explicó en el apartado de metodología, para reducir el tiempo de cálculo, se ha establecido una condición de contorno en la parte frontal del colector, denominada ventana de captación, que emitirá la radiación desde una distancia menor que la fuente de emisión realmente utilizada. La radiación incidente de la lámpara de xenón en la ventana de captación no es homogénea, por lo que se ha medido la radiación incidente en 27 puntos diferentes de la geometría. Las simulaciones se han llevado a cabo subdividiendo la ventana de captación en 27 subregiones y estableciendo en cada una de ellas el valor medido de emisión (**Figura 4.35f**) para un correcto establecimiento de las condiciones de contorno. Este hecho ocasionará perfiles de radiación asimétricos en el interior del RF-CPC.

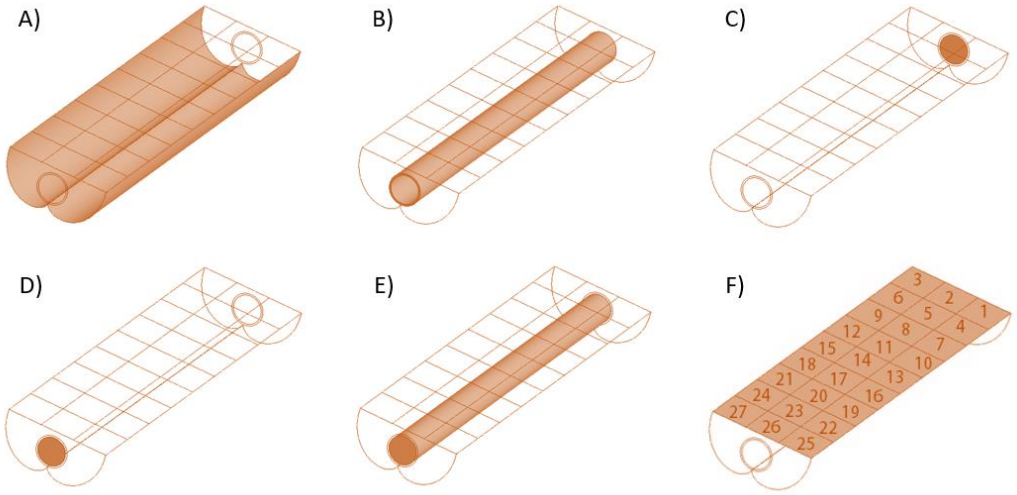


Figura 4.35. Representación del modelo del RF-CPC: A) Reflector; B) Tubería; C) Entrada del fluido; D) Salida del fluido; E) Reactor; F) Ventana de captación.

El mallado realizado para este reactor tiene 585556 celdas, con un volumen medio de celda de 4 mm^3. El tamaño de celda ha resultado mayor en este reactor que en los previos debido a las mayores dimensiones del modelo. La selección del mallado, se llevó a cabo

asignando a la superficie que representa la ventana de captación una intensidad de emisión homogénea para poder comparar la simetría de la radiación. Este valor de celdas se encontró suficientemente elevado para poder asumir la independencia del mallado (Ver Capitulo 3, Metodología, apartado 3.2.1). Debido a la curvatura del reflector, el mallado es en su mayoría tetraédrico, pues este tipo de celdas permite una adaptación más sencilla en las superficies curvas. Debido a la simplicidad de la geometría del interior del reactor, para reducir el número de celdas totales del modelo se ha utilizado un mallado con celdas hexaédricas como muestra la **Figura 4.36**.

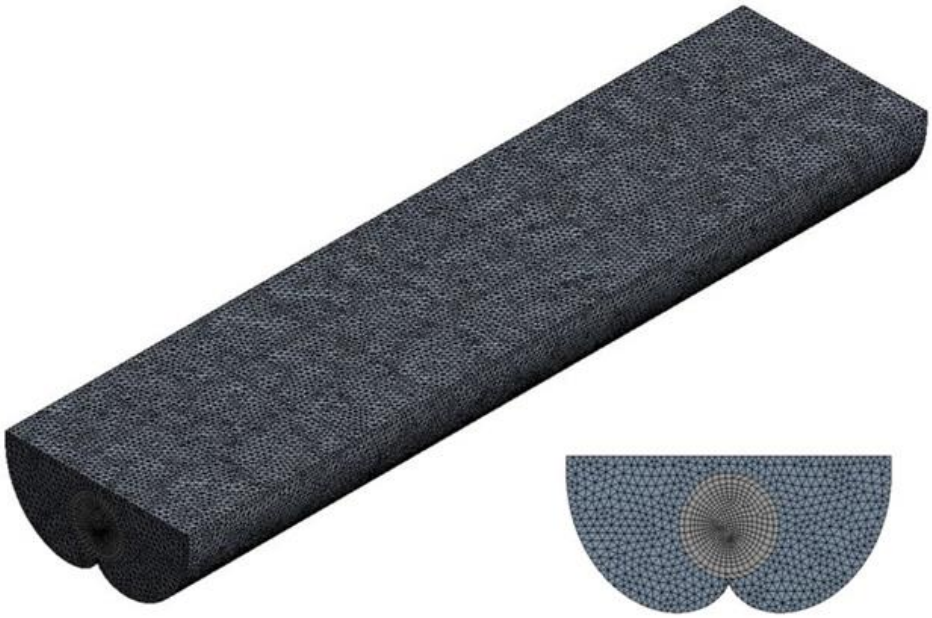


Figura 4.36. Mallado del RF-CPC

4.4.2. Distribución de luz en el reactor

La lámpara de xenón utilizada en este reactor, a diferencia de la lámpara tubular fluorescente o los emisores LEDs, que emitían con un pico estrecho en torno a los 365 nm, emite en todo el espectro, y concretamente en la región UV tiene un espectro de emisión amplio. Por ese motivo, se ha modelado la emisión para tres intervalos de longitud de onda diferentes, y de la misma manera, las propiedades de absorción del TiO_2 se establecerán para los mismos intervalos de λ. La *banda 1* de emisión establecida incluye el intervalo entre 320-350 nm, en el que la absorción del TiO_2 es más elevada, pero la emisión del foco simulador del espectro solar es muy baja, la *banda 2*, el intervalo de 350-370 nm con absorción y emisión media, y la *banda 3* en el intervalo entre 370-400 nm, con elevada emisión de la fuente de luz UV, pero menor absorción del TiO_2 (Ver **Figura 3.23**, del Capítulo 3, Metodología).

Pese a que en las simulaciones de los reactores RF-A y RF-T se utilizó la función de fase de Henyey y Greenstein, al establecer el modelo de bandas no fue posible usar esa función

y en su lugar se utilizó la aproximación *Delta de Eddington* para definir la función de fase del óxido de titanio, cuyos coeficientes están definidos por Joseph y Wiscombe [101]. Ambas funciones han sido comparadas en una simulación realizada para una sola banda de emisión que representa todo el intervalo UV. La **Figura 4.37** recoge los resultados obtenidos en términos de radiación incidente sobre el plano central del RF-CPC, para ambas expresiones de la función de fase, resultando ser muy baja la diferencia en la potencia total absorbida calculada con las dos funciones. Por lo tanto las simulaciones multibanda se han realizado con la aproximación *Delta de Eddington*, ya que esta aproximación modifica los valores de energía absorbida promedio en el reactor en menos de un 1%.

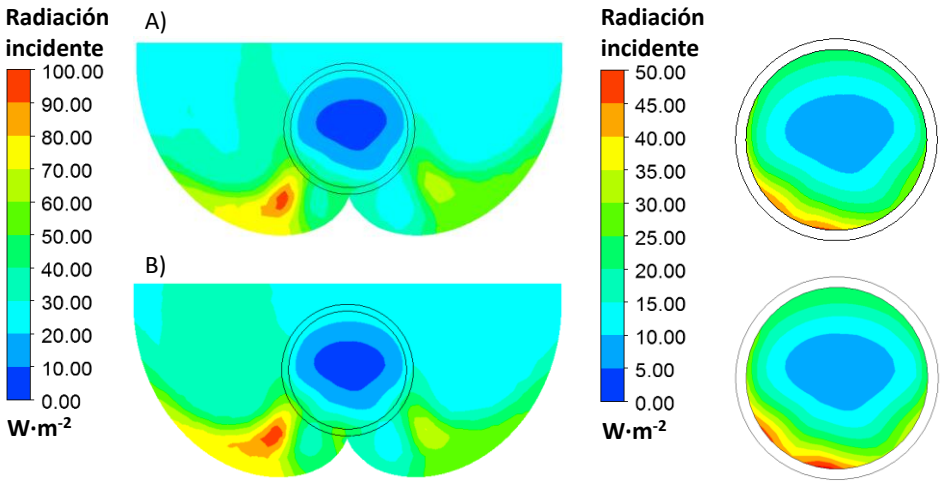


Figura 4.37. Efecto de la función de fase utilizada para una concentración de 0,1 $g \cdot L^{-1}$ y una emisión promedio de la lámpara de 16,4 $W \cdot m^{-2}$: A) Henyey y Greenstein); B) Aproximación *Delta de Eddington*.

Radiación incidente con medio transparente

El foco utilizado como fuente de iluminación del RF-CPC permite la regulación de su intensidad de emisión. Se han estudiado tres intensidades de radiación UV diferentes, con un valor promedio de radiación incidente en la ventana de captación de 16,4 $W \cdot m^{-2}$, 23,2 $W \cdot m^{-2}$ y 32,4 $W \cdot m^{-2}$. Estos valores se corresponden a una potencia incidente de 0,58 W, 0,75 W y 1,26 W respectivamente.

Los valores de radiación incidente en la ventana de captación utilizando la lámpara de xenón están en el intervalo del valor emitido por la lámpara fluorescente utilizada en el RF-A, que emitía 0,7 W, y son inferiores a los valores utilizados en el RF-T, en el que los LEDs emitían, en las condiciones estudiadas, entre 1 y 3,6 W. Por otro lado, el diámetro de este reactor, de 2,6 cm, es inferior al reactor tubular, cuyo diámetro era 5 cm, y superior al del reactor anular, con 1 cm de distancia entre anillos. Sin embargo, debido a la geometría, el camino óptico de este reactor será de 1,13 cm, muy similar al camino óptico

del reactor anular, factores que se tendrán en cuenta en el análisis del comportamiento del reactor estudiado.

En primer lugar, antes de estudiar la distribución de luz en el reactor, es necesario recordar que la distribución de luz en la ventana de captación del RF-CPC (la entrada de luz en el colector), no es homogénea. Para una mayor comprensión de la distribución de radiación que se obtendrá dentro del reactor utilizado, en primer lugar se muestran los resultados de radiación incidente en el reactor que se alcanzarían si toda la superficie de entrada al CPC recibiera la misma intensidad de luz. La emisión del foco puede considerarse en todos los casos radiación directa perpendicular a la ventana de captación.

Los resultados obtenidos, **Figura 4.38**, muestran como la radiación es reflejada principalmente hacia la parte central del reactor tubular. Las zonas de máxima intensidad, están en consonancia con los resultados publicados por Robert & Malato [119], reproducidos en la **Figura 4.38c**, en los que la radiación solar directa es simulada mediante trazado de rayos.

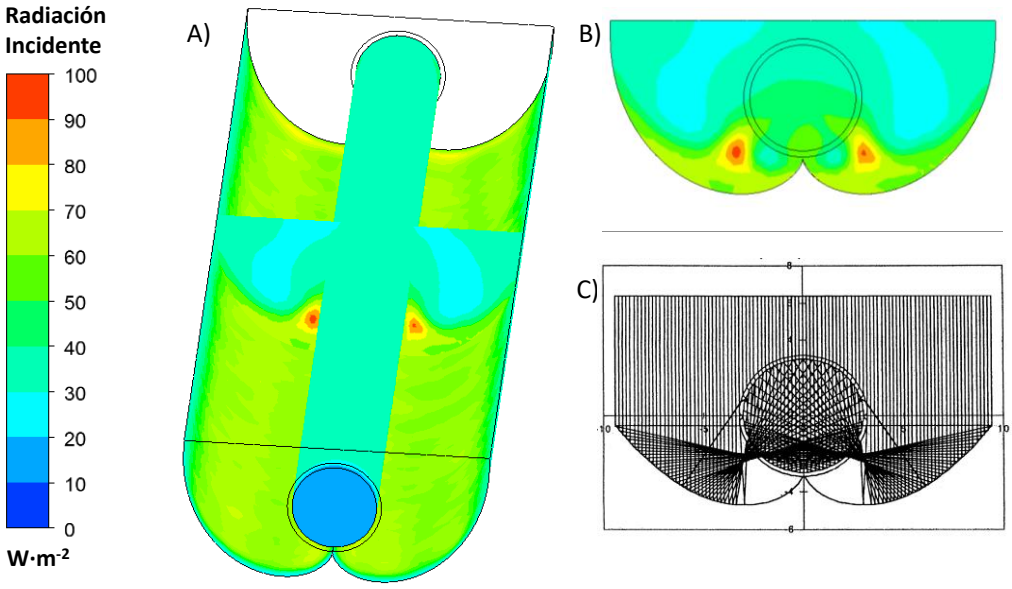


Figura 4.38. A) Distribución de la luz en el RF-CPC para una radiación emitida de 16,4 $W \cdot m^{-2}$. B) Plano central del RF-CPC. C) Radiación directa obtenida por Robert & Malato [119], mediante trazado de rayos.

Si la emisión se realiza desde un ángulo de 45 grados **Figura 4.39**, la radiación incidente en el reactor sigue reflejándose en su mayoría en el interior del reactor, como muestran los resultados obtenidos. Esto es debido al diseño del colector, que con un ángulo de aceptación de 180º permitiría la utilización de toda la componente difusa solar, como se muestra en el **Figura 4.39c** [12].

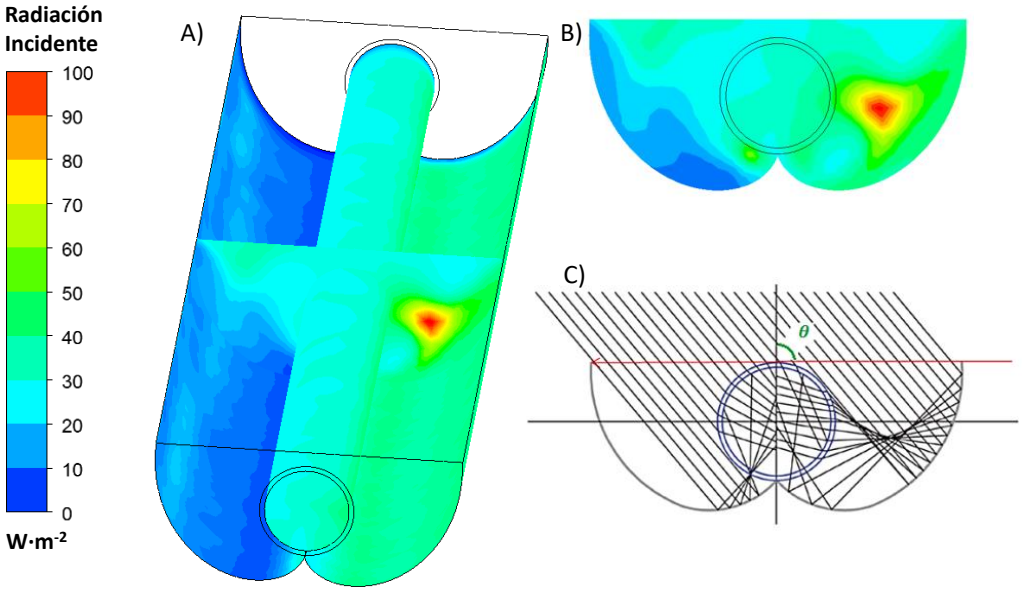


Figura 4.39. A) Distribución de la luz en el colector solar parabólico para una radiación emitida de 16,4 W·m^{-2}. B) Plano central del CPC. C) Diseño teórico de un CPC, con ángulo de aceptancia de 180º [12].

En la **Figura 4.40** se muestran los valores de emisión de cada lámpara cuando se selecciona la intensidad promedio del foco emisor más baja estudiada. La superficie emisora tiene un valor de desviación relativa promedio de un 22.77 % respecto al valor medido en el centro de la superficie de captación de luz. Esto es debido a que se está modelando sólo uno de los cuatro CPCs que integran el reactor, concretamente el tubo inferior, y lámpara está situada para tener el foco emisor centrado en el medio de los 4 reactores disponibles. Este efecto se nota en la distribución de luz obtenida, en la que incide más luz en la zona central y superior del CPC utilizado. Por ese motivo, se consideró la necesidad de incluir rigurosamente la distribución de luz emitida en el modelo CFD.

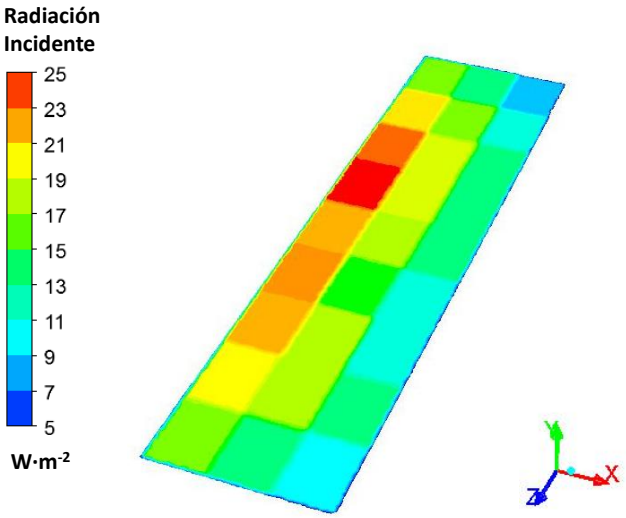


Figura 4.40. Homogeneidad de la luz incidente en la ventana de captación del RF- CPC.

En la siguiente imagen, se muestra la distribución de luz en el interior del reactor, localizado a 19 cm de la entrada, la mitad de la longitud total del reactor, para las tres intensidades de luz utilizadas cuando no se encuentra en él ningún medio que absorba o disperse la luz (**Figura 4.41a-c)**. Puede observarse cómo debido a la no homogeneidad de la luz que llega al RF-CPC, la radiación en su interior tampoco es homogénea, recibiendo más luz en uno de los laterales, lo que ocasiona perfiles no simétricos. De la energía incidente en el reactor, sólo un 3% es debida a la emisión de lámpara en el intervalo entre 320 - 350 nm (*banda 1*). A la *banda 2*, correspondiente al intervalo 350 y 370 nm le corresponde un 16% de la energía recibida, siendo la banda con mayor contribución la correspondiente al intervalo 370 - 400 nm, que supone el 81% de la energía incidente en el reactor (*banda 3*). La radiación correspondiente cada una de las bandas de emisión se muestra en la **Figura 4.41d-g** para la emisión de la lámpara más baja (16,4 $W \cdot m^{-3}$).

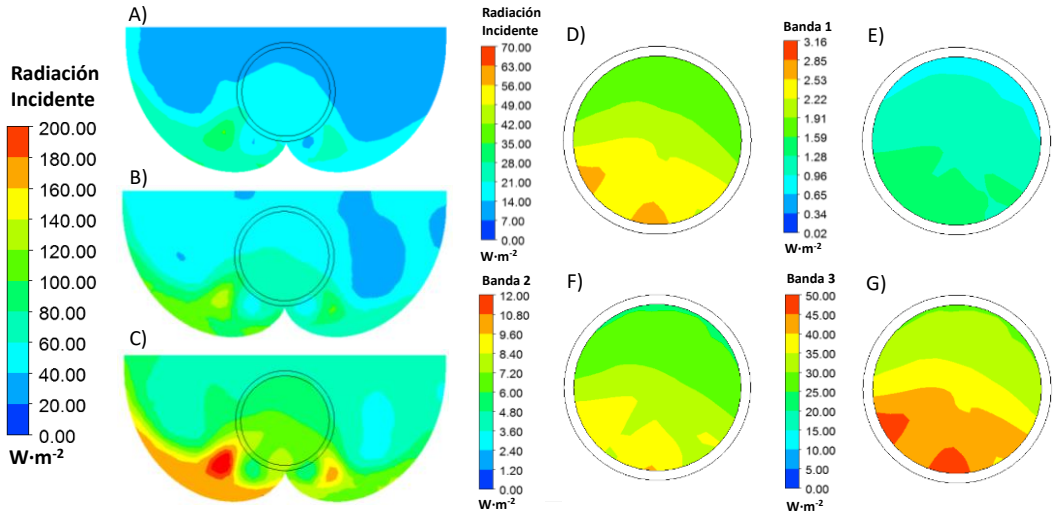


Figura 4.41. Distribución de la luz en el RF-CPC, para distintas intensidades de emisión: A) 16,4 $W \cdot m^{-2}$ B) 23,1 $W \cdot m^{-2}$ C) 32,4 $W \cdot m^{-2}$. Las Figuras D-G muestran la radiación incidente en el interior del reactor para una intensidad de emisión media de 16,4 $W \cdot m^{-2}$, tanto la radiación incidente total, como la correspondiente a las diferentes bandas utilizadas.

La desviación relativa en el interior del tubo es de un 21,5%, un valor nada despreciable, confirmando la necesidad de la introducción rigurosa en el modelo de la radiación emitida en las diferentes sub-regiones de captación. Al interior del tubo del reactor, llega un promedio de 43,1 $W \cdot m^{-2}$, 54,5 $W \cdot m^{-2}$ y 95,3 $W \cdot m^{-2}$, para las tres intensidades de emisión utilizadas. El valor obtenido para la emisión más baja, es similar al que se alcanzaba en el reactor de geometría anular, en cuyo interior se obtenía un promedio de 44 $W \cdot m^{2}$ suministrados por la lámpara tubular fluorescente utilizada, y son valores inferiores a los obtenidos en el reactor iluminado por LEDs.

De la radiación emitida por la lámpara, aproximadamente el 24,2 % es absorbido por el aluminio que forma el reflector, el porcentaje de absorción del aluminio se ha establecido en un 15% como una condición de contorno, el porcentaje obtenido final es superior debido al efecto de la reflexión y de la dispersión. Por las paredes laterales hay pequeñas pérdidas de luz que suponen un 3,6% del total. El 72% restante, al no estar presente ningún medio que absorba la luz, es reflejado de vuelta hacia la sección de entrada (ventana de captación).

Radiación incidente con óxido de titanio

Se ha estudiado el efecto de la concentración de catalizador en la distribución de luz en el interior del RF-CPC. Las concentraciones de TiO_2 estudiadas van de 0,02 $g \cdot L^{-1}$, hasta 2 $g \cdot L^{-1}$. Si no se tienen en cuenta las diferentes propiedades de absorción del TiO_2 para las diferentes longitudes de onda de la emisión, y se supone que toda la radiación es absorbida con las propiedades de absorción promediadas, se obtienen valores de absorción significativamente superiores, concretamente 2,3 veces superior a los valores obtenidos

con el modelo de bandas. En la **Tabla 4.5** se recogen los valores de energía absorbida (en W) en el interior del reactor para algunas de las concentraciones estudiadas cuando se utiliza el modelo de 3 bandas de emisión y la aproximación monocromática en la que se supone que todo es emitido a 365 nm, como ejemplo del error cometido.

Tabla 4.5. Resultados de la absorbancia de luz en el RF-CPC.

Energía absorbida total (W) – Modelo 3 bandas emisión/absorción			
	TiO_2 ($g \cdot L^{-1}$)		
Radiación	**0,02**	**0,06**	**0,1**
16,48 $W \cdot m^{-2}$ <> 0,58 W	0,079	0,166	0,207
23,1 $W \cdot m^{-2}$ <> 0,75 W	0,111	0,234	0,292
32,4 $W \cdot m^{-2}$ <> 1,26 W	0,156	0,329	0,410

Energía absorbida total (W) – Aproximación monocromática			
	TiO_2 ($g \cdot L^{-1}$)		
Radiación	**0,02**	**0,06**	**0,1**
16,4 $W \cdot m^{-2}$ <> 0,58 W	0,161	0,307	0,352
23,1 $W \cdot m^{-2}$ <> 0,75 W	0,227	0,433	0,497
32,4 $W \cdot m^{-2}$ <> 1,26 W	0,319	0,608	0,697

Al representar la energía absorbida total obtenida con el modelo de bandas frente a la concentración de catalizador (**Figura 4.42**), puede verse cómo al aumentar la concentración de TiO_2 el valor de absorción óptimo en este reactor se alcanza para 0,25 $g \cdot L^{-1}$. Por encima de este valor, el aumento en la absorción promedio no justifica el uso de cantidades más elevada de catalizador, ya que el incremento obtenido en la absorción es bajo. Como se esperaba, la energía absorbida aumenta de la misma forma respecto a la concentración de catalizador para las tres intensidades de radiación UV estudiadas. Respecto a los reactores previamente estudiados, el valor obtenido es similar al resultante en el RF-A, con una emisión similar, que se estableció en 0,2 $g \cdot L^{-1}$. En el reactor iluminado por LEDs, con mayor diámetro, el máximo se alcanzó en torno a los 0,1 $g \cdot L^{-1}$. El flujo de radiación incidente promedio en el volumen del reactor nuevamente presenta un valor máximo para una concentración de catalizador de 0,02 $g \cdot L^{-1}$, debido a que a una concentración tan baja de TiO_2, el efecto de la dispersión en el interior del volumen del reactor aumenta la radiación incidente en el reactor en más medida que la disminución debido a la absorción.

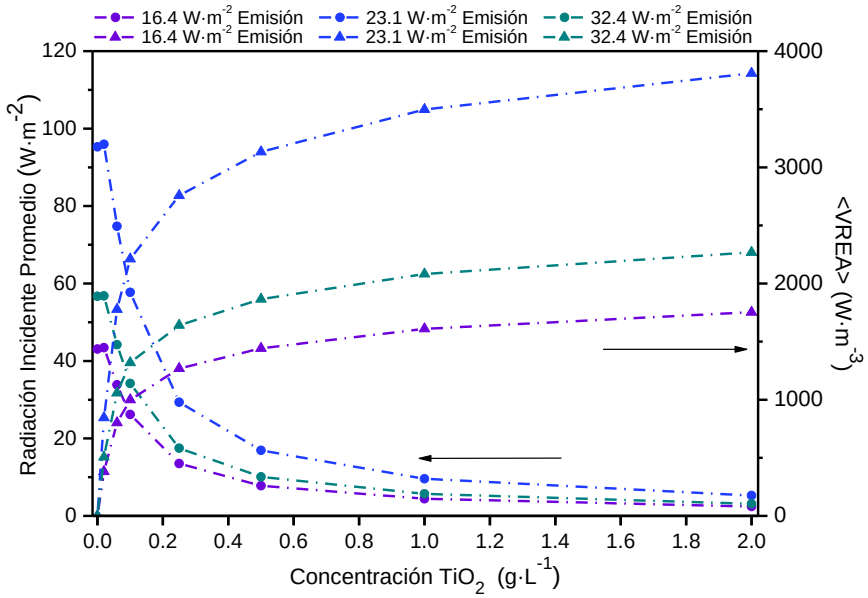


Figura 4.42. Radiación incidente promediada en volumen y VREA, en función de la cantidad de catalizador, en el RF-CPC.

El valor del espesor óptico, se ha estimado calculando el espesor óptico de cada banda, con su correspondiente coeficiente de extinción, y sumando la contribución de cada banda multiplicada por el porcentaje de emisión correspondiente. De esta manera, para la concentración de 0,25 $g \cdot L^{-1}$ se obtiene una densidad óptica de 16,3, superior a los valores previamente estudiados en el RF-T (13,8 para la concentración de 0,1 $g \cdot L^{-1}$) y en el RF-A (11,0 para la concentración de 0,2 $g \cdot L^{-1}$). Los resultados de Colina-Márquez y col. [116] para un CPC de radio 1,65 cm, algo superior al utilizado en esta investigación, resultaron en un valor de concentración óptimo de TiO_2 (P25) de 0,21 $g \cdot L^{-1}$, en consonancia con resultados previos [55,120] y con los presentados en esta investigación. En cambio, este resultado es contradictorio con el obtenido por Colina-Márquez en el que determinan que el uso de un CPC requiere un 39% menos de catalizador para trabajar en condiciones óptimas, con una densidad óptica óptima de 7,78 para un reactor CPC frente a los 12.97 recomendados para un reactor tubular.

En la **Figura 4.43**, se presenta la radiación incidente total (para todas las bandas) en el plano central del reactor, para diferentes concentraciones de catalizador y la emisión de luz más baja estudiada. De manera similar a lo que ocurría en el RF-A y el RF-T estudiados, por encima de 0,25 $g \cdot L^{-1}$ se llega a la situación de oscuridad casi completa en el interior del reactor como puede verse en los resultados obtenidos para la concentración de 0,5 $g \cdot L^{-1}$.

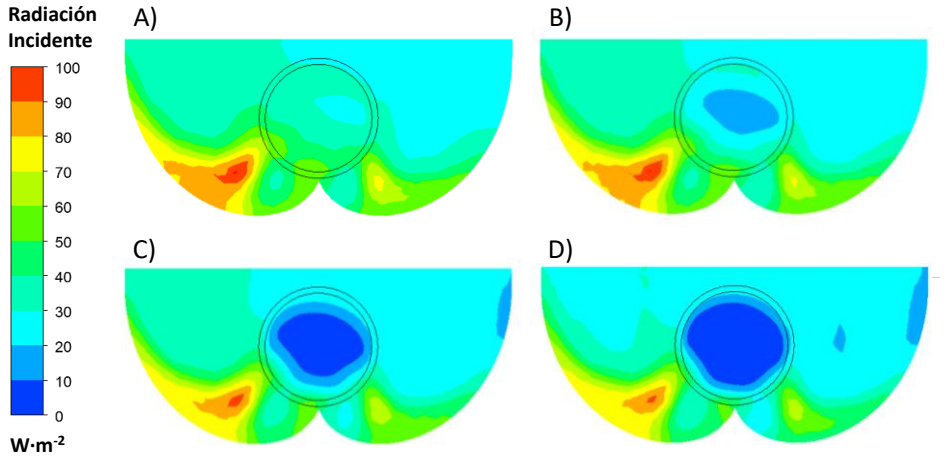


Figura 4.43. Radiación incidente en el plano central del RF-CPC para una radiación emitida de 16,4 $W \cdot m^{-2}$ y diferentes concentraciones de TiO_2. A) 0,06 $g \cdot L^{-1}$, B) 0,1 $g \cdot L^{-1}$, C) 0,25 $g \cdot L^{-1}$ y D) 0,5 $g \cdot L^{-1}$.

La representación de la energía absorbida en el plano central del interior del tubo del reactor para cada banda estudiada (**Figura 4.44**), muestra que la energía emitida por la lámpara entre 320 y 350 nm, se absorbe casi completamente por el catalizador para la concentración de 0,1 $g \cdot L^{-1}$ (**Figura 4.44c1**), al ser el intervalo con menor emisión y con los coeficientes de absorción más elevados, como muestra que el interior del reactor se encuentre prácticamente a oscuras. La energía emitida por la segunda banda, entre 350 y 370 nm es absorbida casi completamente a una concentración mayor, de 0,25 $g \cdot L^{-1}$ (**Figura 4.44d2**). Pese a que la absorción del TiO_2 es bastante baja para el intervalo entre 370-400 nm, la elevada emisión de la lámpara en este intervalo, explica que la contribución más alta a la emisión total sea, con diferencia, la debida a la emisión en este intervalo, que no acaba de absorberse hasta la concentración de 0,5 $g \cdot L^{-1}$ (**Figura 4.44e3**). Para esta concentración, la energía de todas las bandas ha sido prácticamente absorbida en su totalidad. La distribución de la energía absorbida en cada banda es igual para el resto de intensidades de luz estudiadas, cambiando únicamente la escala de la radiación incidente.

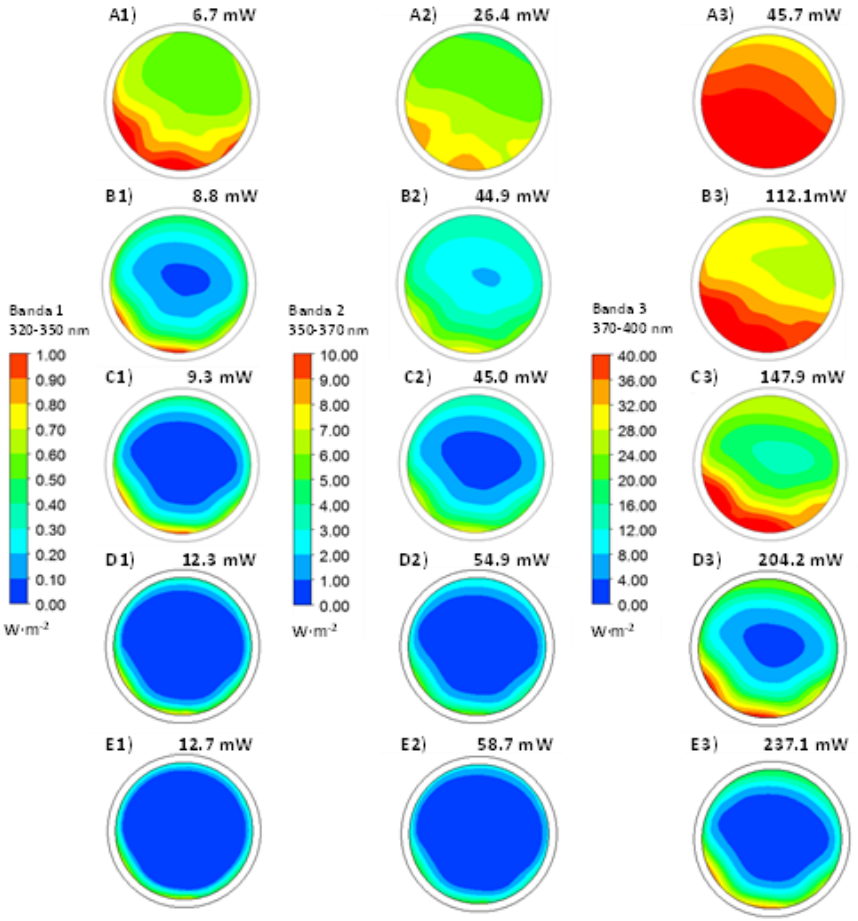


Figura 4.44. Radiación incidente para cada banda de emisión/absorción en el plano central del tubo del reactor, para una radiación emitida de 16,4 $W \cdot m^{-2}$ y diferentes concentraciones de TiO_2: A) 0,02 $g \cdot L^{-1}$, B) 0,06 $g \cdot L^{-1}$, C) 0,1 $g \cdot L^{-1}$, D) 0,25 $g \cdot L^{-1}$ y E) 0,5 $g \cdot L^{-1}$. Los números sobre las imágenes indican la energía absorbida en cada banda (mW).

La energía total absorbida a lo largo del radio del reactor ha sido calculada como la suma para las tres bandas del producto de la energía incidente en cada banda por el correspondiente coeficiente de absorción del TiO_2, que varía con su concentración. Al no haber resultado un perfil de radiación simétrico respecto al radio, los perfiles de radiación absorbida que se presentan en la **Figura 4.45** se han promediado en circunferencias concéntricas. La distribución de energía absorbida local, ante diferentes concentraciones de TiO_2 (**Figura 4.45a**), para el RF-CPC es bastante más plana que en la mayoría de las condiciones estudiadas en los reactores previos. Además, es especialmente interesante, el hecho de que para una concentración de 0,25 $g \cdot L^{-1}$, relativamente alta, no se alcancen valores de absorción tan elevados como en los reactores previamente analizados. En el reactor anular, por encima de 0,1 g L^{-1}, los perfiles se cruzaban entre ellos, para 0,2 g L^{-1} los perfiles eran más acusados, empezando en valores cerca de 15000 $W \cdot m^{-3}$ en el extremo del radio cercano a la fuente de iluminación, hasta alcanzar valores tan bajos como 250 $W \cdot m^{-3}$ en la zona externa del reactor. En el reactor tubular, iluminado por LEDs, se

alcanzaban perfiles de absorción frente el radio que descendían aún más bruscamente para la concentración de 0,25 $g \cdot L^{-1}$, empezando en valores cercanos a 60000 $W \cdot m^{-3}$ cerca de la fuente de iluminación hasta ser cero en una buena parte del interior del reactor. Sin embargo, en el RF-CPC, para la misma concentración de 0,25 $g \cdot L^{-1}$, el perfil es mucho más plano, empezando en valores inferiores a los 3000 $W \cdot m^{-3}$ y manteniendo un valor cercano a 250 $W \cdot m^{-3}$ en la mayor parte del reactor. Esta diferencia puede atribuirse al hecho de que el reflector distribuye la luz de manera más homogénea en el tubo del reactor,que además tiene un diámetro pequeño. Los resultados muestran que por encima de 0,25 $g \cdot L^{-1}$, la absorción es muy alta en la zona externa del tubo, pero la radiación absorbida en el interior del reactor es prácticamente cero, lo que ocasiona que el promedio de VREA en el interior del reactor apenas varíe por encima de 0,25 $g \cdot L^{-1}$ como se ha visto anteriormente.

Los resultados mostrados en esta figura corresponden a los obtenidos cuando se utiliza la intensidad de la fuente de luz más baja (con una emisión de 16,4 $W \cdot m^{-2}$). En la **Figura 4.45b** puede verse como ejemplo para las concentraciones más bajas, el efecto en los perfiles obtenidos al aumentar la intensidad de la emisión. Como se esperaba, los perfiles son idénticos para una misma concentración de catalizador, y proporcionales al valor de la emisión.

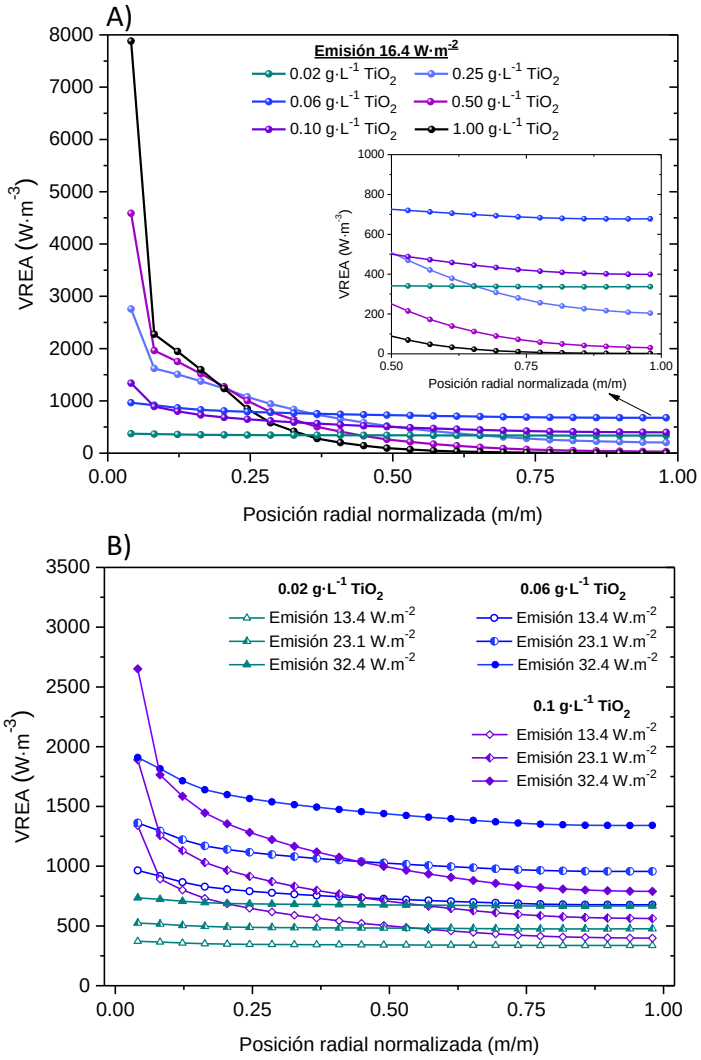


Figura 4.45. A) Perfiles radiales de energía absorbida en el RF-CPC, para las distintas concentraciones de catalizador utilizadas y la menor potencia de emisión. B) Ejemplo del efecto de aumentar la emisión en los perfiles radiales obtenidos.

Por último, se presenta el balance de radiación en el reactor (**Figura 4.46**), tanto para la simulación realizada por bandas de emisión/absorción, como en la simplificación monocromática, en las condiciones de emisión más bajas. En este reactor, la absorción de radiación por el aluminio, desaprovechada en forma de calor, y establecida en un coeficiente de absorción de 0,15 supone una pérdida energética constante a tener en cuenta. Cuando la concentración es baja, a diferencia de en los reactores previamente estudiados, las mayores pérdidas son debidas a la luz que se escapa del reactor en la dirección de entrada de radiación, a través de la ventana de captación. Debido a la reflexión especular que tiene lugar en la superficie del colector, en este caso, estas pérdidas no pueden atribuirse únicamente al efecto de la retrodispersión producida por la dispersión de la luz debida a las partículas de TiO_2, cuya tendencia es a aumentar con la concentración de óxido de titanio. En su mayoría, este flujo es debido a dos factores: i) la

luz reflejada por el colector, que a bajas concentraciones de TiO_2, no es completamente absorbida, y ii) la energía que pueda ser reflejada en direcciones angulares no incidente en el tubo del reactor. Para la concentración más alta de TiO_2 estudiada, la absorción supone un 36% de la energía total emitida. La utilización de la aproximación monocromática incrementaría este valor hasta un 50%, cometiéndose un error bastante elevado.

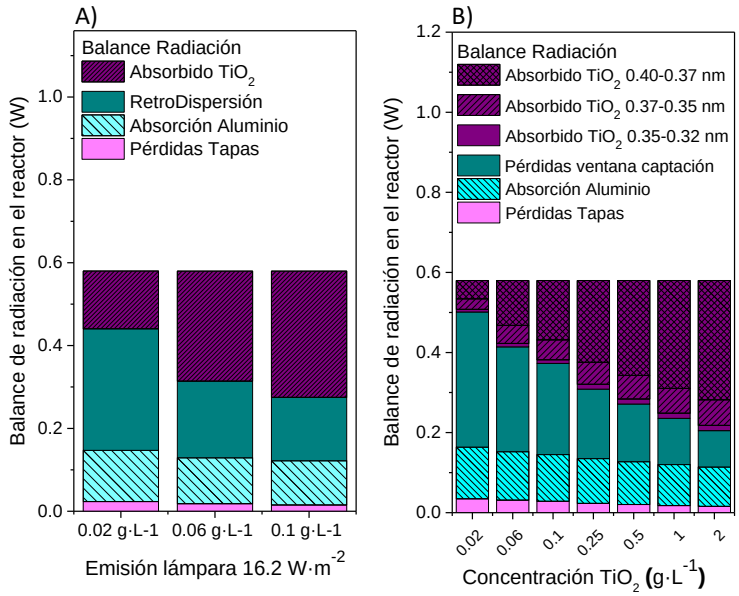


Figura 4.46. Balance de radiación (W) en el interior del RF-CPC. A) Aproximación monocromática. B) 3 bandas de emisión y absorción.

Una vez analizada la energía que se absorbería por el catalizador en diferentes condiciones en este reactor, podrá simularse su actividad fotocatalítica. Para ello, a continuación se estudiará el campo de velocidades que se obtiene en el interior del reactor.

4.4.3. Hidrodinámica y transferencia de materia

La fluidodinámica del RF-CPC se ha simulado utilizando el modelo turbulento *k-ε*. El reactor tiene un valor estimado para el número de Reynolds de 10.010, calculado a partir del caudal de entrada de 12,26 $L \cdot min^{-1}$, equivalente a una velocidad media en la sección de entrada de 0,385 $m \cdot s^{-1}$. Se ha modelado el campo de velocidades considerando el fluido como agua. Los resultados del cálculo de la fluidodinámica (**Figura 4.47**) muestran la velocidad del fluido que se obtiene en el tubo del reactor.

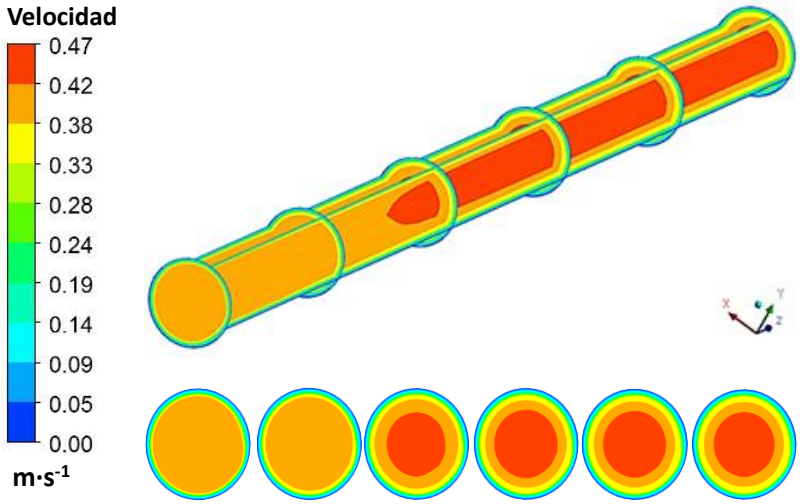


Figura 4.47. Perfil de velocidades en el eje longitudinal de la tubería y en planos transversales a diferentes distancias de la entrada. (De izquierda a derecha): Entrada: 0 cm, 7,568 cm, 15,136 cm, 22,704 cm, 30,272 cm, y salida: 38 cm.

La imagen muestra cómo el flujo va desarrollándose a medida que avanza en la tubería, mostrando un perfil mucho más achatado que en el caso laminar, característico del flujo turbulento. En la entrada, la velocidad del fluido se ha declarado constante. La siguiente gráfica (**Figura 4.48**) representa el perfil obtenido a lo largo del radio de la tubería para diferentes distancias desde la entrada. La longitud de entrada ha sido calculada utilizando la aproximación de Nikuradse para flujo desarrollado turbulento, donde la longitud de entrada estimada es de 40 veces el diámetro, indicando que el flujo plenamente desarrollado se alcanza a partir del metro de longitud de la tubería, mientras que el reactor tiene sólo 0,39 m de largo. Por ese motivo, se ha simulado una tubería de mayor longitud, para verificar la desviación del perfil de salida con el flujo desarrollado. Además, se presenta en la gráfica el perfil parabólico teórico calculado para esta tubería.

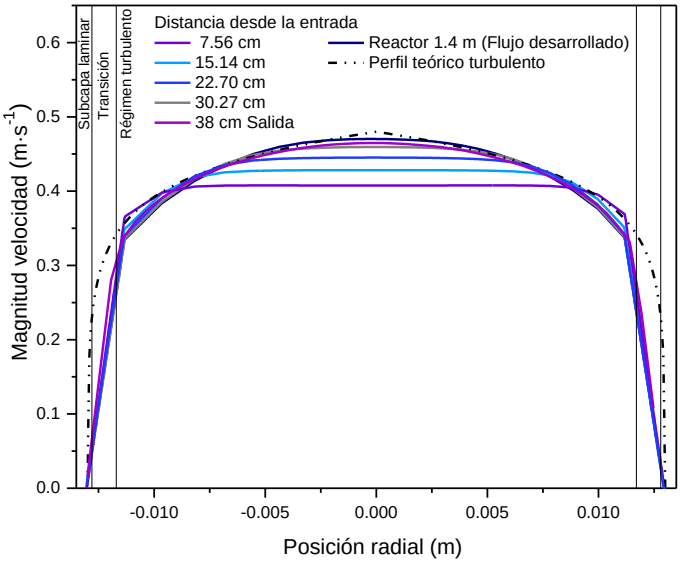


Figura 4.48 Representación de la magnitud de la velocidad a distintas distancias de la entrada del RF-CPC y comparación con el perfil desarrollado esperado en régimen turbulento para una velocidad media de 0,385 m·s^{-1}.

Las diferencias entre el perfil obtenido a la salida del reactor y a la distancia de 1,4 m son bastante bajas. Se ha comprobado que a partir de 1 m de largo, el perfil ya no varía. Además, se ha calculado la longitud de la subcapa laminar y de la región transitoria utilizando las expresiones de Karman para flujo turbulento. El perfil de velocidades obtenido de la simulación se desvía del calculado mediante las ecuaciones en la zona de aproximación a la pared, y en el centro de la tubería. La desviación en la cercanía a la pared es debida a un mallado demasiado grueso en el reactor, que no es capaz de capturar este efecto de la función de aproximación en la pared. En las funciones de pared utilizadas en el modelo, la capa viscosa no es resuelta, sino que se introducen una serie de aproximaciones para describir el flujo a través de ella, y aunque no necesitan un refinado especial en la pared, al no ser resueltas, las celdas cercanas deberían tener un tamaño inferior para poder capturar este efecto. Esta función está basada en la unidad de pared y^+, una distancia adimensional dependiente de la fricción de la velocidad en la región cercana, el tamaño de celda y la viscosidad cinemática del fluido. A menudo se usa para describir cómo de grueso o fino es un mallado para un patrón de flujo particular. Es importante en el modelado de la turbulencia para determinar el tamaño adecuado de las celdas cerca de las paredes del dominio. Las leyes de la pared del modelo de la turbulencia tienen restricciones en el valor de y^+ en la pared. Por ejemplo, el modelo k-ε estándar requiere un valor de pared y^+ entre aproximadamente 300 y 100, Cuando y^+ es inferior a este valor, aplica la relación laminar en la pared, que es lo que ha ocurrido en estas simulaciones al no tener un mallado suficientemente fino. Aún así, la desviación con el perfil teórico puede considerarse baja, y asumirse que el efecto de esta subcapa es bajo comparado con la buena predicción de las velocidades en el núcleo de la tubería.

4.4.4. Actividad fotocatalítica

Las concentraciones de TiO_2 utilizadas en las reacciones fotocatalíticas realizadas en el RF-CPC han sido 0,02, 0,06 y 0,1 $g \cdot L^{-1}$. Para cada concentración, se han utilizado las 3 intensidades de emisión del foco utilizado como simulador solar. Las reacciones se han realizado siguiendo el mismo protocolo que en los reactores previamente presentado, descritos en la sección de procedimiento experimental.

Los valores de las velocidades de reacción experimentales obtenidas para la formación de formaldehído se presentan en la **Figura 4.49**. La relación entre el volumen iluminado del reactor y el volumen total es de 0,20 V/V. Los valores de energía absorbida que se presentan en esta figura son los obtenidos de la simulación para el promedio del reactor calculados como el total de la energía absorbida para cada intervalo de longitud de onda definido en el modelo de bandas.

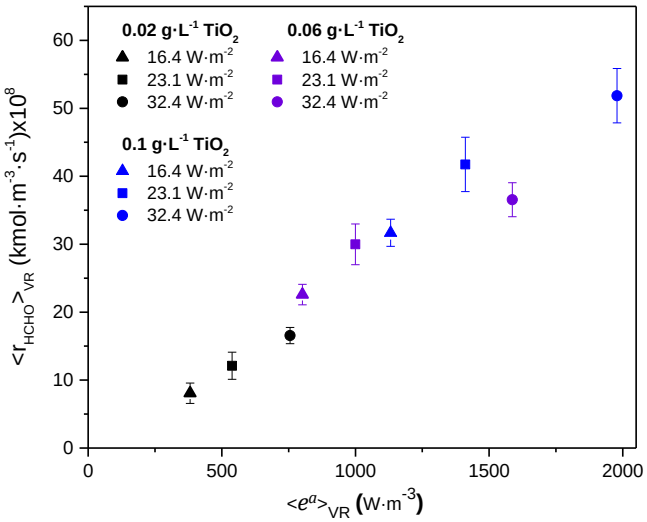


Figura 4.49. Velocidades de producción de HCHO obtenidas en el RF-CPC bajo diferentes condiciones de iluminación y concentración de fotocatalizador.

Como era previsible, para una misma concentración de catalizador las velocidades de reacción experimentales aumentan al hacerlo la radiación incidente. Respecto de la dependencia de la velocidad de reacción con la energía absorbida por el catalizador, puede decirse que en las condiciones estudiadas el reactor sigue un comportamiento lineal, obteniéndose velocidades de reacción muy similares a las del RF-A. Por este motivo, y apoyado por el hecho de que los valores de $\alpha_2 e^a$ (**Figura 4.50**) a lo largo del radio del reactor son en su mayoría inferiores a 1, las simulaciones se han realizado para este reactor con el modelo cinético en su versión para baja irradiación:

$$r_{HCHO} = \alpha e^a \qquad \text{[Ec. 4.24]}$$

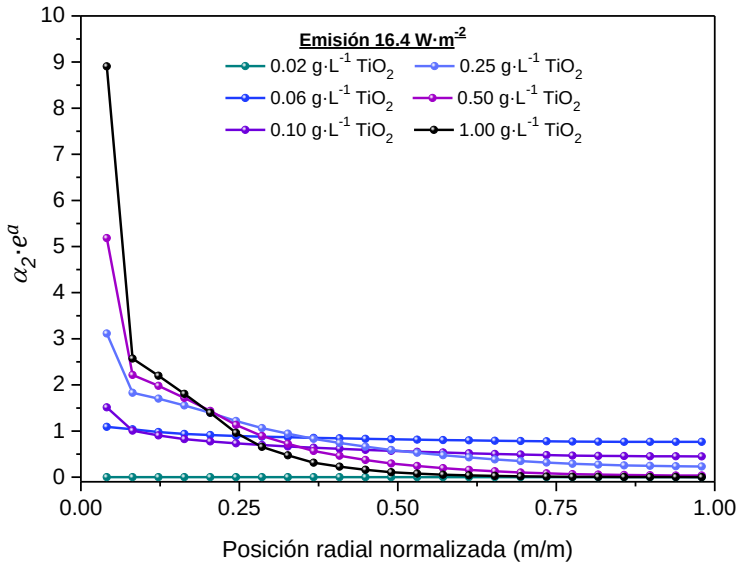


Figura 4.50. Valor de $\alpha_2 e^a$ en el interior de la tubería, para una emisión de 16,4 W·m^{-2}. Para la emisión máxima estudiada, 32,4 W·m^{-2} los resultados son proporcionales, siendo prácticamente el doble.

En la **Figura 4.51** se muestran las reacciones experimentales y los resultados de la predicción de producción de formaldehido, resultado del modelo computacional cuando se utilizan 0,02 g·L^{-1}, 0,06 g·L^{-1} y 0,1 g·L^{-1}de TiO_2 y diferentes intensidades de emisión. El modelo CFD ha sido capaz de predecir la actividad fotocatalítica del reactor para las tres concentraciones de catalizador utilizadas. La concentración intermedia, de 0,06, ha sido predicha con mucha exactitud. Los resultados obtenidos por el modelo son ligeramente superiores a los experimentales para la concentración más baja, y lo contrario sucede para la concentración más alta. En cualquier caso, el error puede considerarse del rango del cometido experimentalmente, teniendo en cuenta además que se ha resulto el modelo utilizando valores promediados únicamente en tres bandas de emisión/absorción.

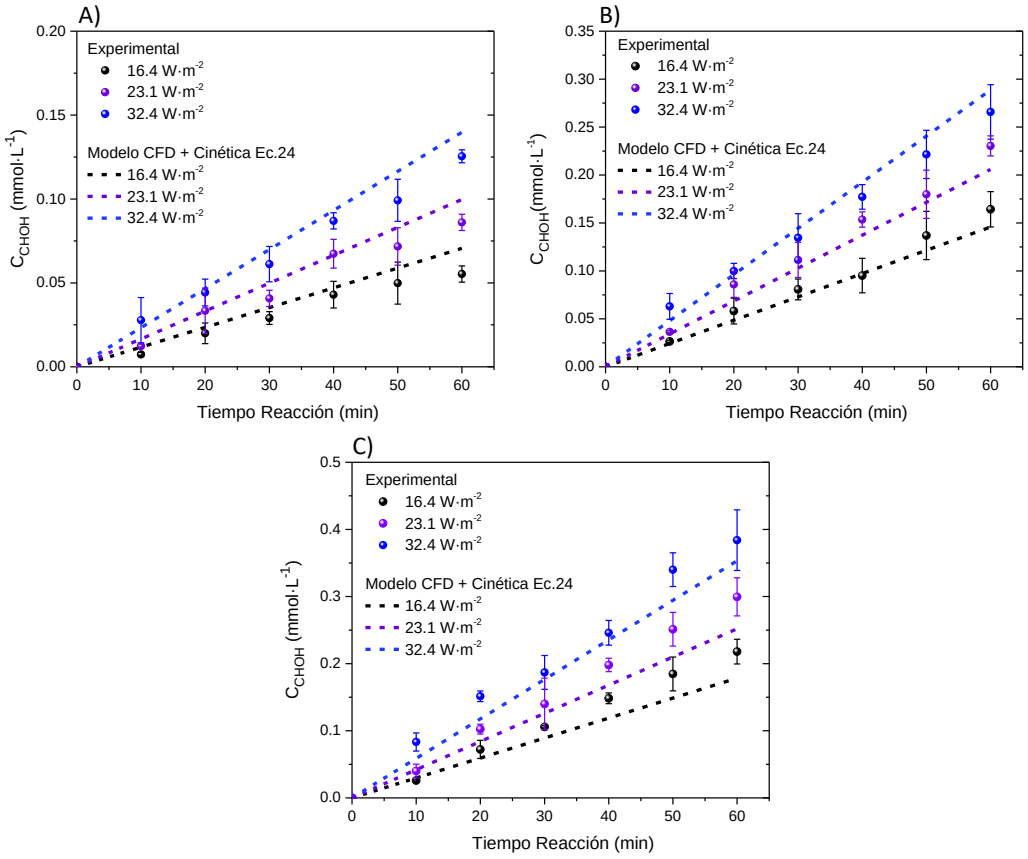


Figura 4.51. Resultados experimentales y predicción del modelo CFD en el RF-CPC utilizando el modelo cinético para baja irradiación, para distintas concentraciones de TiO_2: A) 0,02 g·L^{-1}, B) 0,06 g·L^{-1} y C) 0,1 g·L^{-1}

Finalmente, en la **Figura 4.52** se han representado las velocidades de reacción en el reactor, experimentales y predichas por el modelo CFD, frente a la energía absorbida resultado del modelado para cada reacción. Se puede observar como los valores de velocidad de reacción resultado del modelo, obtenidos para las concentraciones más altas se empiezan a desviar ligeramente del comportamiento lineal, siendo necesario de cara al futuro la mejora del modelo en el régimen de altas concentraciones de catalizador. Sin embargo, y pese a las desviaciones de las velocidades de reacción obtenidas, se reafirma la utilidad de las herramientas de simulación en el campo de la fotocatálisis, habiendo permitido predecir el comportamiento de tres reactores diferentes con un único modelo cinético, y basado en parámetros cinéticos experimentales obtenidos en un reactor con geometría y características de distribución de luz completamente diferente a los utilizados para la validación.

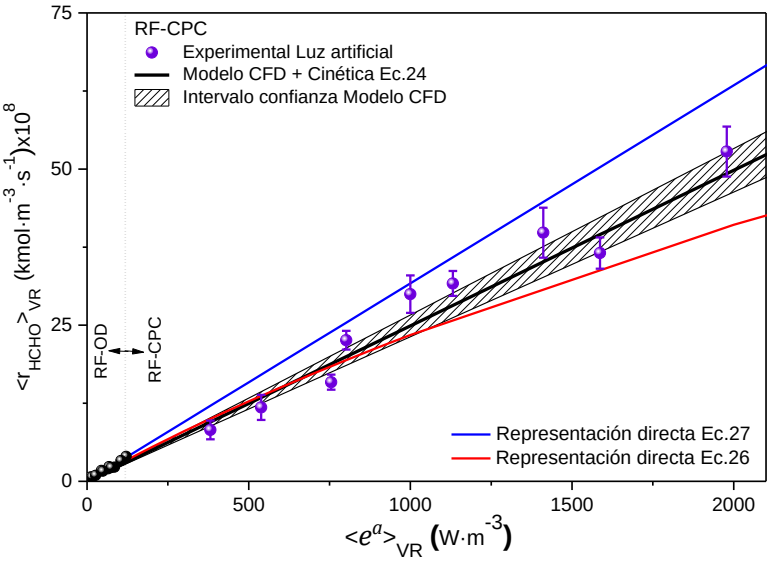


Figura 4.52. Comparativa de las velocidades de reacción experimentales de formación de formaldehido, obtenidas en el RF-CPC y predichas por el modelo CFD, para distintas condiciones de energía absorbida.

Una vez que el CP-PR fue evaluado bajo luz artificial, la última sección de esta investigación se centra en la evaluación de las capacidades CFD para el modelado de la irradiación solar.

4.5 RF-CPC: ILUMINACIÓN SOLAR

Uno de los principales atractivos de la fotocatálisis es la posibilidad de ser llevada a cabo mediante el uso de la luz solar, aprovechando sus ventajas medioambientales y económicas. Por ello, se ha realizado un pequeño estudio de la capacidad de la herramienta para el cálculo de la radiación solar incluida en *Ansys Fluent*, con el objetivo de evaluar su utilidad en el modelado de reactores iluminados con luz solar natural.

4.5.1. Evaluación de la herramienta *Calculadora Solar*

La *Calculadora Solar* permite determinar la variación temporal y geográfica de la irradiancia solar recibida sobre la superficie de la Tierra, en función de la latitud, longitud, huso horario, fecha, y condiciones climatológicas indicadas por el usuario. La malla es orientada a través de los vectores Norte y Este en el modelo CFD. Puede encontrarse más información sobre el uso de esta herramienta en el apartado 3.6.1 del Capítulo 3 de este documento. Utilizando la herramienta *Calculadora Solar* de *Ansys Fluent*, se realizaron varias simulaciones para el RF-CPC localizado en las instalaciones del Centro de Apoyo Tecnológico del Campus de Móstoles de la Universidad Rey Juan Carlos (Latitud 40,33° Norte, Longitud 3,86° Oeste) como un primer paso para su posterior acople al modelado del reactor completo usando la radiación solar. El huso horario para esta zona sería de +1 en invierno y +2 en verano (desde el último domingo de marzo hasta el último domingo de octubre). En todos los casos se ha utilizado el método de *Condiciones Favorables*.

En primer lugar, la **Figura 4.53**, muestra, a modo de ejemplo, los resultados de la radiación directa y difusa global sobre una superficie horizontal, a lo largo de un día próximo al solsticio de verano (15 de Junio) y uno próximo al solsticio de invierno (15 de Diciembre). A lo largo del día de Junio, se acumularían 11,5 $kWh \cdot m^{-2}$, de los que un 11,6% correspondería a radiación difusa, mientras que en Diciembre, la irradiancia descendería hasta prácticamente la mitad, 6,5 $kWh \cdot m^{-2}$, y el porcentaje de la contribución difusa descendería hasta un 5,5%. Por otro lado, los valores máximos de radición solar global en el mediodía solar son casi de 1000 $W \cdot m^{-2}$. El valor máximo para la radiación solar UV disponible en Junio a las 2 de la tarde descendería hasta 45 $W \cdot m^{-2}$, sumando la contribución directa y difusa, mientras que en Diciembre el valor descendería hasta 42,43 $W \cdot m^{-2}$ en el UV, con una menor contribución de la radiación difusa estimada por el modelo. Para el porcentaje del espectro solar de la radiación global perteneciente al intervalo de longitudes de onda entre 300 y 400 nm, se ha tomado como referencia los datos de la curva de irradiancia global AM1.5 de la norma ASTM G173-03 [121], correspondiente a un valor de aproximadamente el 4,2 % de la radiación incidente total. Estos valores son similares a los incidentes en el RF-CPC cuando se utiliza la lámpara de xenón diseñada para simular condiciones de iluminación solar. Este tipo de colectores parabólicos compuestos, si están diseñados para un ángulo de aceptación entre 90º y –90º, podrían recoger toda la componente difusa de la radiación [12].

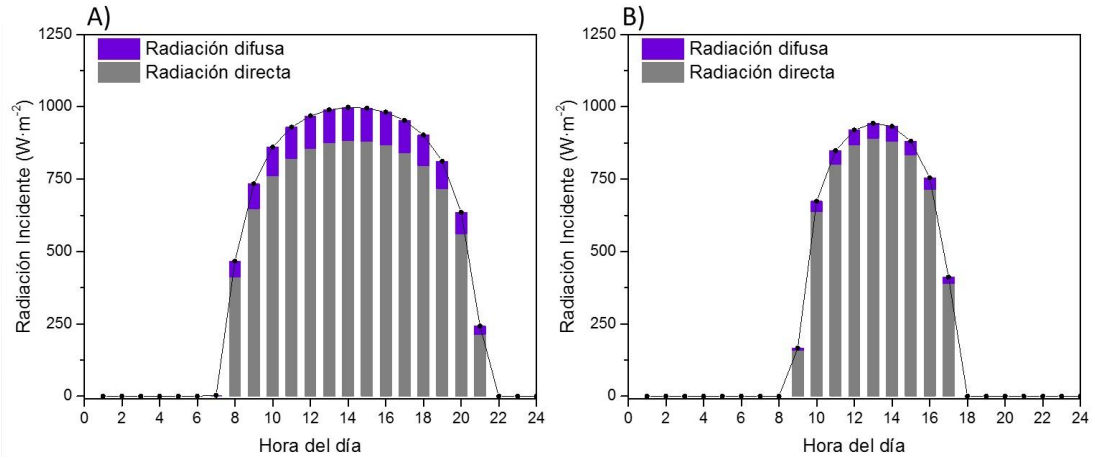


Figura 4.53. Variación de la irradiación solar sobre el plano horizontal a lo largo de un día, obtenida con la herramienta *Calculadora Solar* de *Ansys Fluent*, y el método *Condiciones Favorables*. A) 15 Junio B) 15 Diciembre.

Para estimar la desviación del método *Condiciones Favorables* respecto de predicciones basadas en la meteorología, se han buscado valores bibliográficos para la localidad de Móstoles. La base de datos del proyecto ADRASE [122], del CIEMAT, ofrece mapas de radiación solar obtenidos de la caracterización de la variabilidad espacial de la radiación solar, utilizado una metodología de estimación de la radiación solar a partir del tratamiento de imágenes de satélites geoestacionarios. Estos datos, se encuentran disponibles para muchas localidades, en forma de gráficas del valor promedio para cada mes del año de la irradiancia solar global acumulada a lo largo de un día. En la **Figura 4.54**, se presenta la gráfica proporcionada por esta base de datos, **Figura 4.54b**, junto con la aproximación de calcular, con la herramienta *Calculadora Solar*, la irradiación acumulada para todas las horas del día 15 de cada mes **Figura 4.54a**.

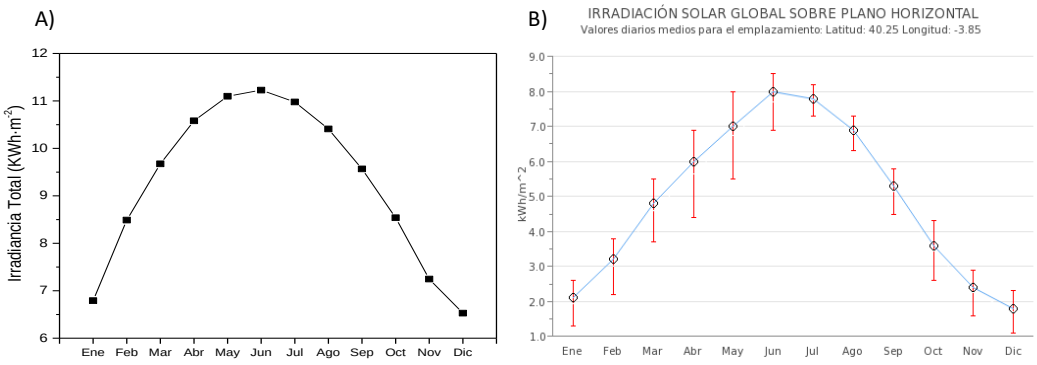


Figura 4.54. Irradiación solar global sobre plano horizontal a lo largo de un año. A) Obtenidas con la herramienta *Calculadora Solar* de *Ansys Fluent*, y el método *Condiciones Favorables*. B) Valores bibliográficos basados en la metereología [122].

Según los resultados obtenidos, el modelo utilizado por *Ansys Fluent*, sobreestima la radiación incidente, al no tener en cuenta factores meteorológicos, especialmente en los meses de invierno, por lo que será imprescindible utilizar medidas experimentales de la radiación incidente en lugar de la utilización directa de los valores proporcionados por la *Calculadora Solar,* o efectuar las correcciones oportunas por medio del factor de nubosidad.

Como se comentó previamente, *Ansys Fluent* permite el acople directo entre el módulo de la *Calculadora Solar* y el de resolución del transporte de radiación por el método de la ordenada discreta, incluyendo, y siendo especialmente interesante, el acople del vector solar calculado. Debido a que el resultado ofrecido por la calculadora es la radiación incidente en todo el espectro, y no su distribución espectral, los valores de radiación UV tienen que ser incluidos manualmente como valor de radiación en la ventana de captación. El vector posición solar obtenido si puede acoplarse directamente como dirección de la radiación emitida. Este acople es de gran utilidad en el modelado, pues el vector solar es uno de los parámetros que más influye en la radiación solar incidente ya que en función de con qué ángulo incida la radiación sobre la superficie del colector, la radiación será mayor o menor, siendo máxima cuando el vector sea perpendicular (el sol se encuentra en la posición cenital).

Además, es posible incluir la orientación del CPC respecto de la superficie de la Tierra de una manera sencilla a través de la orientación de la malla. Para maximizar la eficiencia media anual del colector basado en la variación del ángulo cenital, el CPC debe orientarse hacia el ecuador con un ángulo equivalente a la latitud local, en este caso, 40º. Este efecto puede verse adecuadamente reproducido en la **Figura 4.55**.

Esta figura muestra el resultado de la radiación UV incidente en el CPC cuando la superficie de captación se orienta en posición horizontal, vertical y con un ángulo de 40º respecto a la superficie de la Tierra, para las 2:15 h del 15 de Junio y la 1:13 h del 15 de Diciembre. Estas horas se han seleccionado por ser en las que la radición es máxima y el sol se encuentra en su mínimo ángulo cenital (mediodía solar).

Puede verse que cerca del solsticio de verano, la posición horizontal maximizaría la radiación incidente, de los 44,9 $W \cdot m^{-2}$ emitidos, se concentran un promedio de 118 $W \cdot m^{-2}$ en el interior del reactor, que descienden a 115 $W \cdot m^{-2}$ cuando se inclina 40º el reactor respecto a la horizontal, y sólo 41,9 $W \cdot m^{-2}$ si el CPC está colocado en vertical. El efecto contrario ocurre con el CPC colocado verticalmente, que maximizaría la radiación incidente cerca del solsticio de invierno. En este caso la irradiancia UV es ligeramente inferior (42,5 $W \cdot m^{-2}$), obteniéndose valores en el reactor de 107,5 $W \cdot m^{-2}$, 105 $W \cdot m^{-2}$ y 61,5 $W \cdot m^{-2}$ si el CPC se coloca en posición vertical, a 40º y horizontal respectivamente. Tal y como era de esperar, la inclinación de 40º permitiría una captación de luz más constante a lo largo del año.

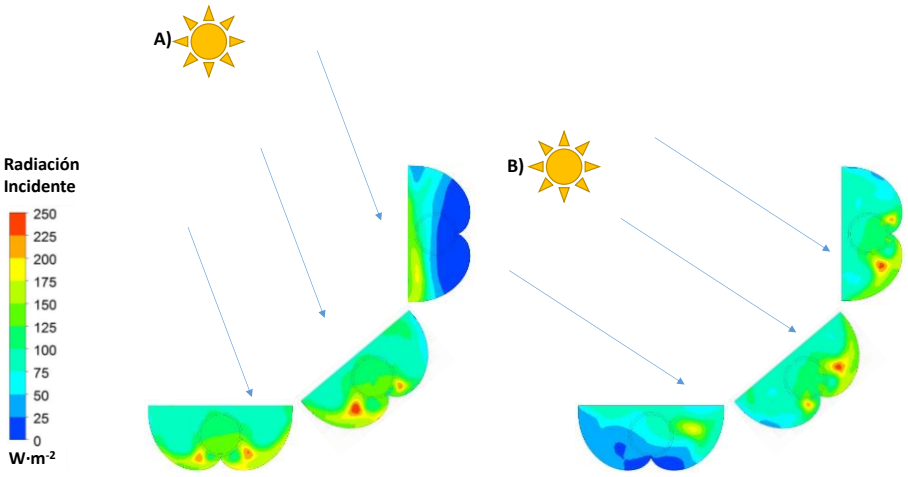


Figura 4.55. Irradiación solar UV sobre el plano central del CPC orientado en dirección sur con diferentes inclinaciones. A) 14:15 h, 15 de Junio. B) 13:15 h, 15 de Diciembre.

Por otro lado, se han realizado una serie de simulaciones variando la hora del día con el CPC orientado hacia al sur en dirección al ecuador, y con un ángulo de inclinación de 40º. La **Figura 4.56** muestra el resultado de la posición del sol a lo largo del día 15 de Junio y su incidencia en el CPC.

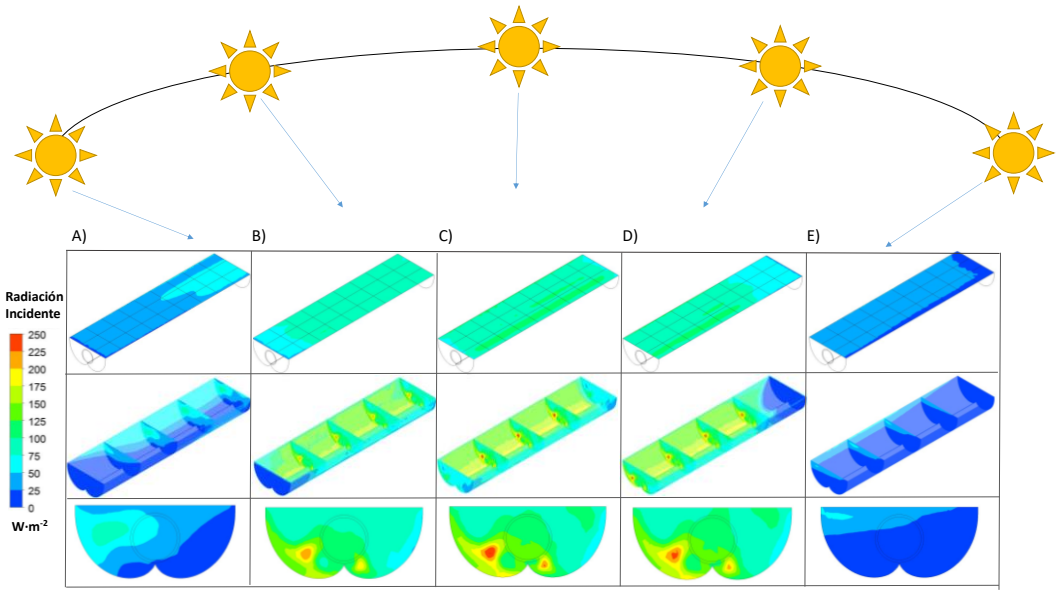


Figura 4.56. Radiación UVA incidente en el RF-CPC el 15 de Junio en función de la hora. A) 8:00, B) 12:00, C) 14:15, D) 17:00 E) 19:00.

A las 8.00h, al salir el sol por el Este, la radiación incide en la parte izquierda del CPC. A medida que va transcurriendo el día, va incidiendo más cerca del centro del colector, que es alcanzado en el mediodía solar, y a medida que el sol se mueve hacia el Oeste, la radiación incide en la parte derecha del CPC.

Los valores de radiación UV incidente promedio en el tubo del reactor RF-CPC para el 15 de Junio y el 15 de Diciembre en el mediodía solar, serían de 115 $W \cdot m^{-2}$ y 105 $W \cdot m^{-2}$ respectivamente. Estos valores son tan similares debido, por un lado, a la orientación del CPC precisamente realizada para favorecer un valor constante del promedio anual, pero por el otro, debido a que en estas simulaciones no se ha incluido el factor de nubosidad, que reduciría la radiación incidente de forma lineal al valor de corrección. Además, como se ha explicado previamente, los valores son similares porque están calculado en el medio día solar. A lo largo del día de Diciembre, las horas de irradiancia son menos, lo que supone una irradiancia acumulada aproximadamente la mitad de la obtenida en el día de Junio.

Aunque la variación cualitativa de los datos de irradiación solar en función de la latitud y fecha es bien conocida, la principal conclusión de este estudio es la posibilidad de realizar predicciones cuantitativas de su valor y sobre todo de la dirección de incidencia con el objetivo de acoplar la condición de contorno necesaria para el modelo de transporte de radiación utilizado en el modelado del reactor solar.

Finalmente, cabe destacar que los valores de irradiancia máxima estimados son, ligeramente superiores a la utilización del simulador solar, que proporcionaba un promedio de 95,3 $W \cdot m^{-2}$ de UV en el interior del tubo.

4.5.2 Actividad fotocatalítica

Por último, se han realizado ensayos experimentales con el reactor RF-CPC utilizando luz solar natural. Los ensayos se realizaron durante el mes de Noviembre del 2016 en días y horas con diferente climatología, utilizando 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de TiO_2. El intervalo de valores de radiación incidente UV va desde los 16 a los 35 $W \cdot m^{-2}$, valores similares a los proporcionados por la lámpara de xenón utilizada como simulador solar. Debido a las diferencias en el espectro solar y el simulador solar, introducidas en el modelo mediante la utilización de bandas de emisión, la actividad obtenida en términos de producción de formaldehido, es superior utilizando luz solar, bajo condiciones similares de energía promedio incidente, como puede verse en la **Figura 4.57**. También la predicción del modelo CFD ha resultado superior en el caso de la iluminación solar.

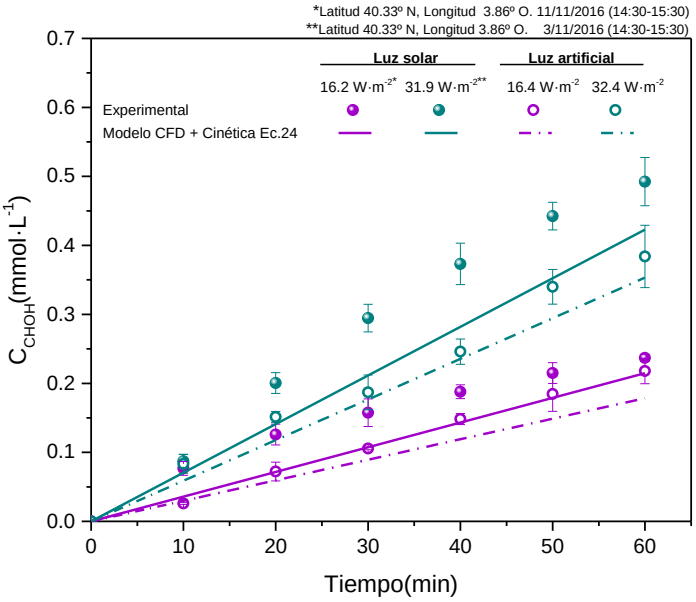


Figura 4.57. Resultados experimentales y predicción del modelo CFD utilizando el modelo cinético para baja irradiación, cuando el reactor se ilumina con luz artificial y luz solar.

Este efecto es debido a que la emisión del espectro solar es bastante más elevada en la banda entre 320 y 350 nm, en la que el TiO_2 presenta un coeficiente de absorción más elevado, y compensa la emisión más baja en el intervalo de 370-400 nm del espectro solar, en la que el TiO_2 presenta un coeficiente de absorción bajo. Esto ocasiona un mayor aprovechamiento de la luz solar. Como se muestra en la **Figura 4.58**, para un caso con emisión de la lámpara de xenón media de 16,4 $W \cdot m^{-2}$ se absorben 207 mW, sin embargo, cuando se usa radiación incidente solar y se alcanzan en el reactor 16,2 $W \cdot m^{-2}$, el valor de energía absorbida se incrementa hasta 251 mW, resultando en una actividad más alta, para la misma concentración de catalizador.

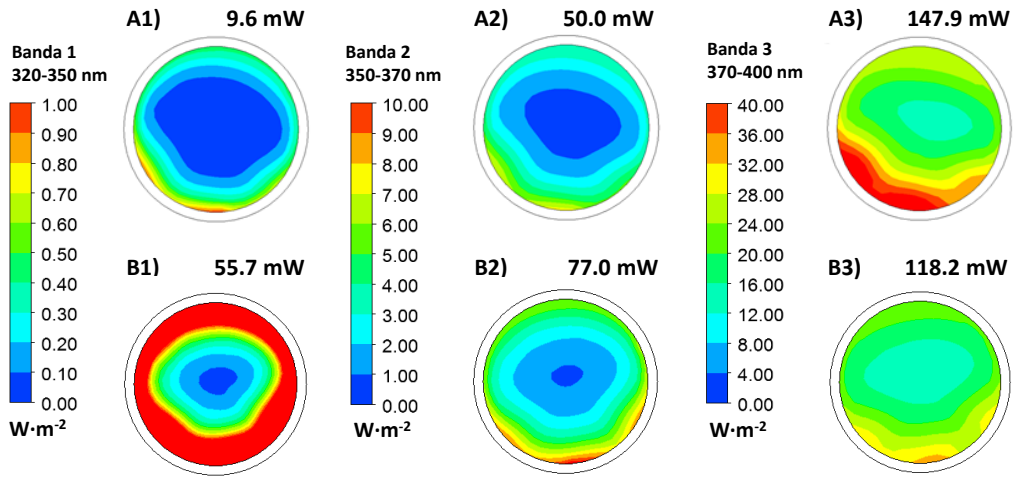


Figura 4.58. Radiación incidente para cada banda de emisión/absorción en el plano central del tubo del RF-CPC, con una concentración de TiO_2 de 0,1 $g \cdot L^{-1}$ y distintas fuentes de radiación. A) Simulador solar xenón 16,4 $W \cdot m^{-2}$, B) Luz solar 16,2 $W \cdot m^{-2}$. Los números sobre las imágenes indican la energía absorbida en cada banda (mW).

Las simulaciones de las reacciones se han realizado de dos maneras diferentes: i) utilizando el valor experimental de radiación incidente solar, medido con un espectrorradiómetro, e introducido en el modelo junto con la posición del vector solar resultante de la *Calculadora Solar*; y ii) utilizando la radiación incidente solar calculada con el método *Condiciones Favorables* junto con la posición del vector solar. En todos los casos se ha calculado la aportación en la emisión de cada banda del modelo. La radiación UV incidente calculada a partir del método de *Condiciones Favorables*, predice acertadamente la degradación obtenida con cielos despejados, como puede verse en la **Figura 4.59**, representado mediante líneas discontinuas. La medida experimental realizada el día 3 de Noviembre resultó en valores de radiación incidente de 35,1 $W \cdot m^{-2}$ promedio entre las 12:30 h y las 13:30, y en 31,9 $W \cdot m^{-2}$ entre las 14:30 y las 15:30 h. El método condiciones favorables predice una radiación superior de 44,0 $W \cdot m^{-2}$ y 42,7 $W \cdot m^{-2}$ a la 1:00h y las 3:00h respectivamente, resultando estos valores más acertados en la predicción. En cualquier caso, los resultados obtenidos son bastante cercanos teniendo en cuenta el propio error experimental asociado a los ensayos. A las horas estudiadas, en las que la radiación es máxima y el sol se encuentra en su mínimo ángulo cenital, el efecto de incluir la posición de la radiación incidente a través del vector solar es bastante bajo (**Figura 4.59**, líneas de puntos).

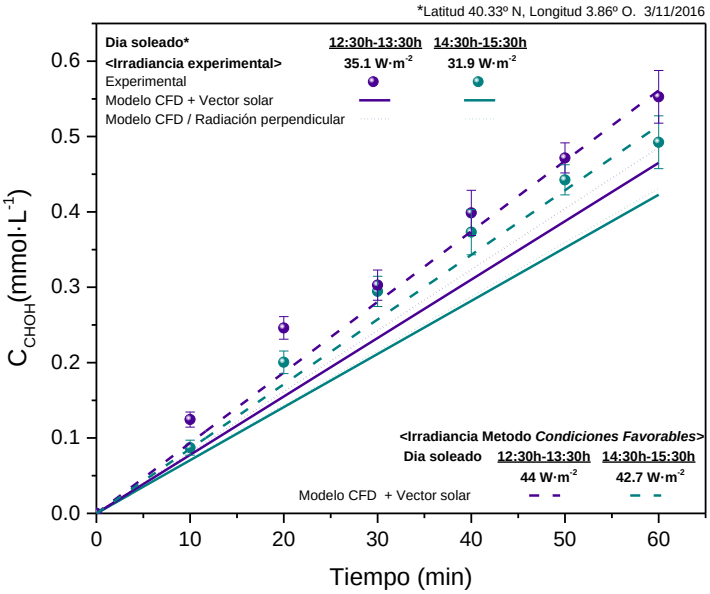


Figura 4.59. Resultados experimentales y predicción del modelo CFD con el modelo cinético para baja irradiación, utilizando el valor de radiación incidente solar calculada con el método de *Condiciones Favorables* y medida experimentalmente, para un día soleado.

Si la formación de formaldehido experimental, y obtenida del modelo computacional se representa en función de la energía acumulada a lo largo de la reacción, **Figura 4.60**, puede verse que los resultados obtenidos para diferentes valores de radiación incidente coinciden en una misma línea, confirmando la dependencia lineal de la velocidad de reacción con la energía absorbida en las condiciones de trabajo en el RF-CPC. Sin embargo, en esta representación, los resultados del modelo no reproducen adecuadamente los valores experimentales. Este efecto es debido a la mayor energía acumulada calculada con los datos proporcionados por el método *Condiciones Favorables,* y a que los valores experimentales se han representados frente a la energía acumulada resultado de las medidas experimentales de irradiancia realizadas durante la reacción, que resultó inferior. Los resultados del modelo computacional utilizando el valor de radiación medido experimentalmente, como se ha visto previamente, han resultado algo inferiores a los experimentales, lo que se confirma en esta representación.

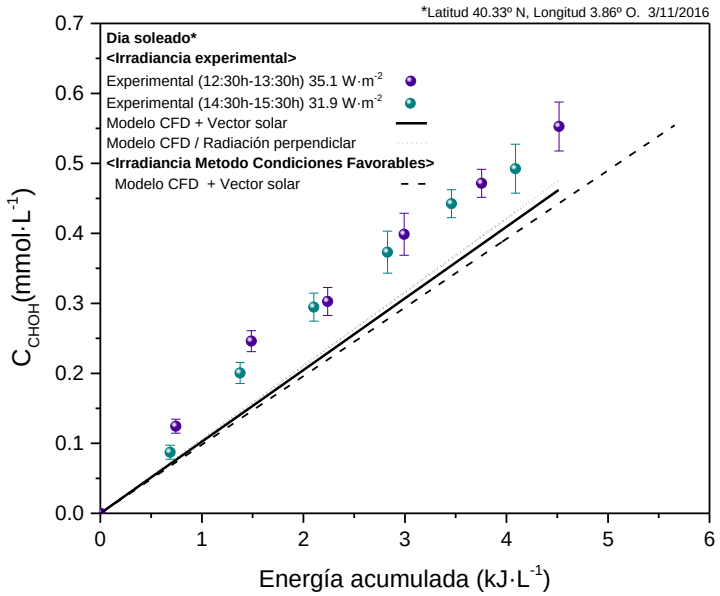


Figura 4.60. Representación de los resultados experimentales y predicción del modelo CFD con el modelo cinético para baja irradiación, en función de la energía acumulada, para un día soleado.

Cuando las reacciones se realizan en días de nubosidad, el modelado de la reacción fotocatalítica es más complejo. Durante la hora de reacción, la radiación incidente no ha resultado constante debido a la nubosidad, resultando en degradaciones no lineales frente al tiempo de reacción **Figura 4.61**. Los resultados del método de *Condiciones Favorables* sobreestiman claramente la radiación incidente, al no tener en cuenta factores climatológicos. Con el cielo nublado, los resultados en las simulaciones realizadas partiendo de las medidas experimentales promediadas durante la hora de reacción, han resultado más cercanos al valor experimental, y pueden considerarse satisfactorios. Sin embargo, para realizar predicciones con más rigor, sería necesaria una simulación no estacionaria en la que se actualice la radiación incidente en función del tiempo. El factor de nubosidad que reproduciría el valor promedio de radiación incidente medido experimentalmente debería establecerse en 0,7 para que el método de *Condiciones Favorables* reprodujese satisfactoriamente la concentración final. Por otro lado, establecer el valor de fracción difusa correspondiente a la nubosidad, ha resultado menos crítico de lo esperado. Debido precisamente al diseño y la orientación del CPC, fabricado con el objetivo de aprovechar también la radiación difusa, aumentar la fracción difusa del 7% estimado por el método *Condiciones Favorables*, al 100%, apenas modifica la radiación incidente en el interior, resultando en actividades fotocatalíticas muy similares.

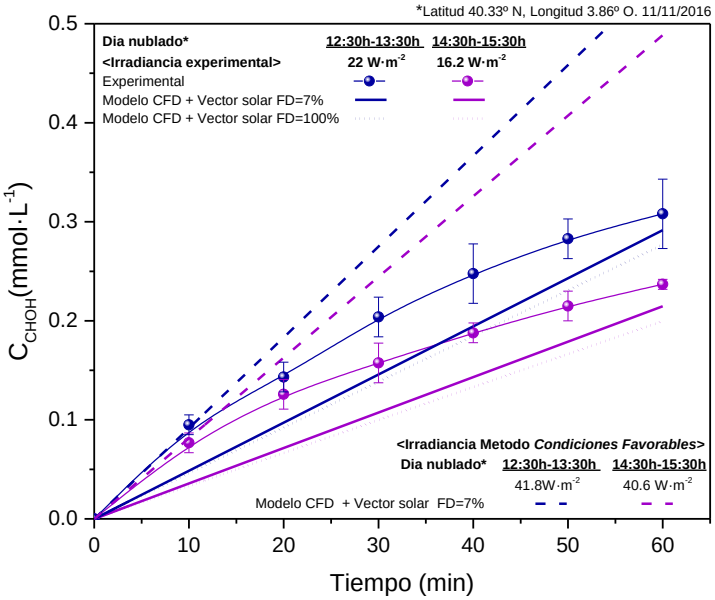


Figura 4.61. Resultados experimentales y predicción del modelo CFD utilizando el modelo cinético para baja irradiación, cuando el valor de radiación incidente solar es calculado con el método de *Condiciones Favorables* y medida experimentalmente, para un día nublado.

La representación de la formación de formaldehído obtenida experimentalmente frente a la energía acumulada (**Figura 4.62**) se ha realizado utilizando datos experimentales de radiación incidente tomados a lo largo del tiempo de reacción, lo que nuevamente origina un comportamiento lineal del formaldehido producido si se representa frente a la energía acumulada. En este caso, los valores del modelo utilizando el promedio de la radiación incidente medida experimentalmente, como se ha visto anteriormente, resultan acertados en la predicción obtenida, sin embargo, la energía acumulada calculada con el método *Condiciones Favorables*, resulta demasiado elevada para reproducir los resultados experimentales.

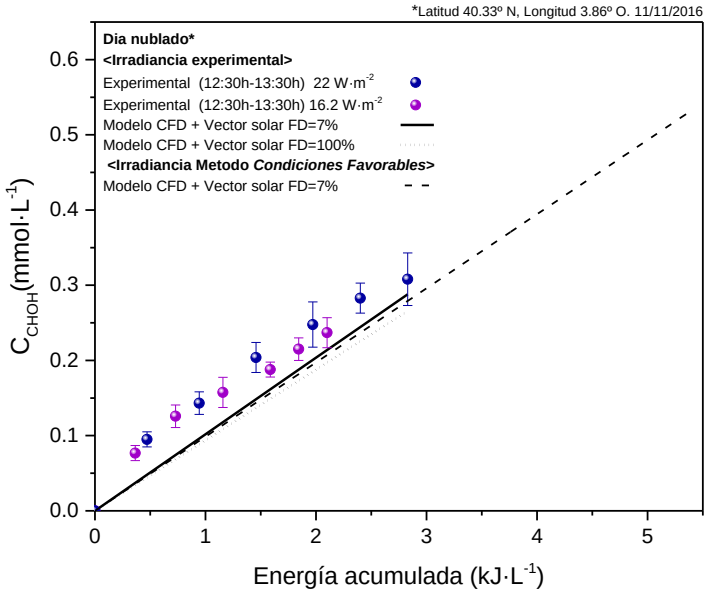


Figura 4.62. Representación de los resultados experimentales y predicción del modelo CFD utilizando el modelo cinético para baja irradiación, en función de la energía acumulada, para un día nublado.

Si se comparan las velocidades de reacción experimentales obtenidas cuando el reactor es iluminado con luz solar y con luz artificial, frente a la energía absorbida promedio en el reactor en cada caso, puede verse como el comportamiento lineal de la velocidad de reacción frente a la energía absorbida se mantiene en este reactor para las condiciones estudiadas tanto en la predicción como los resultados experimentales (**Figura 4.63**).

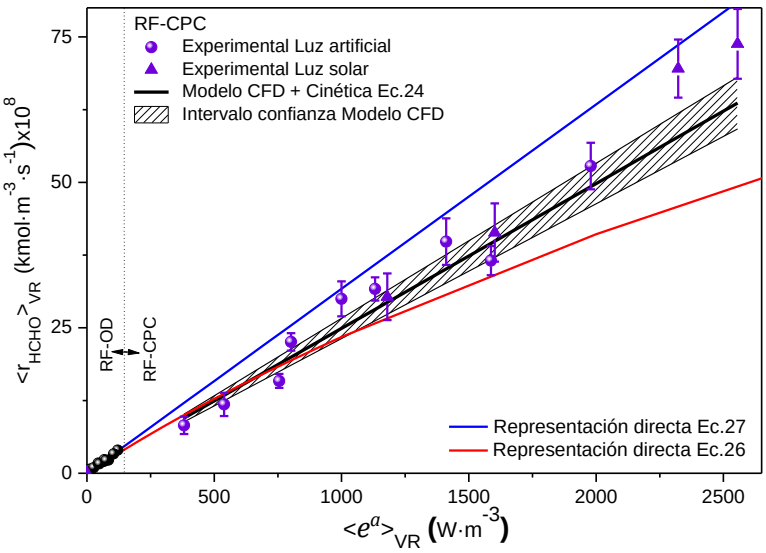


Figura 4.63. Velocidades de reacción obtenidas en el RF-CPC, experimentales y predichas por el modelo CFD cuando el reactor opera con iluminación artificial y luz solar.

Finalmente, la **Figura 4.64** incluye para su comparación las velocidades de reacción experimental y resultado del modelo CFD del RF-CPC, junto con las obtenidas en los reactores previamente estudiados. La similitud en la actividad catalítica del RF-CPC y el RF-A podía atribuirse a la similitud de la distancia óptica presente en ambos reactores. El RF-A, con un paso óptico de 1 cm, y el RF-CPC con un radio de 1,3 cm, derivan en perfiles de radiación en su interior sin acusados perfiles de absorción y valores de absorción puntuales inferiores a 1000 $W \cdot m^{-2}$. En cambio, los elevados gradientes de absorción que se producen en el RF-T, iluminado mediante tecnología LED, ocasionan una dependencia no lineal de la velocidad de reacción con la energía absorbida y pese a trabajar en condiciones similares de energía absorbida promedio en el interior, la distribución menos homogénea de la absorción deriva en un menor rendimiento.

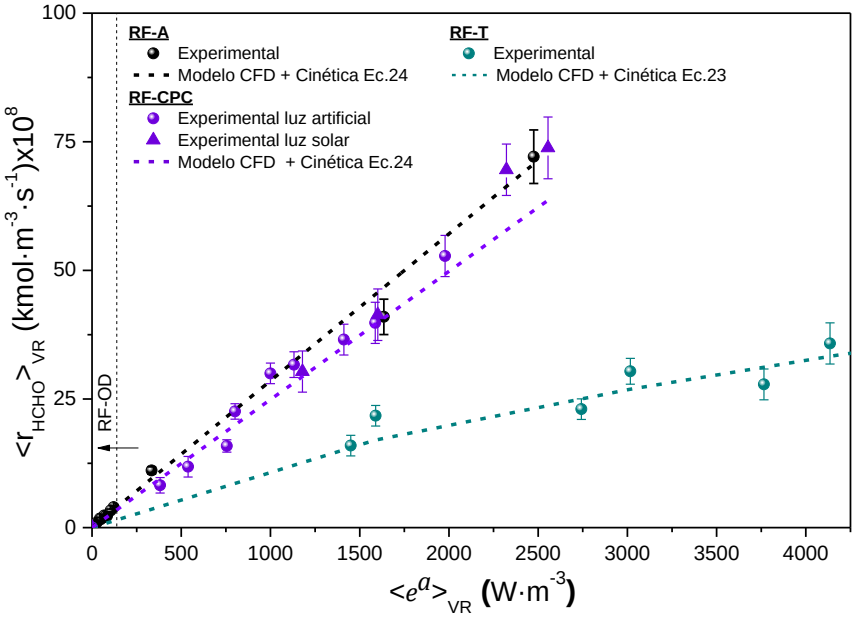


Figura 4.64. Comparación entre las velocidades de reacción experimentales y predichas por los modelos de los reactores RF-A, RF-T y RF-CPC.

En la **Figura 4.65** se representan las velocidades de reacción experimentales obtenidas en todos los reactores, frente a las obtenidas mediante el modelado. La cercanía de los valores a la diagonal representa el error de la simulación. Se ha calculado el valor del NMRSE (Normalized Root Mean Square Error), para cuantificar la desviación del modelo. El NMRSE representa la desviación estándar de las diferencias entre los valores predichos y los valores experimentales, normalizada entre el promedio de los valores experimentales. De esta manera, la desviación cometida por el modelo computacional en tres reactores diferentes ha resultado en un 13,2%. Este valor se reduciría hasta un 11,3% si no se tienen en cuenta las reacciones con luz solar, con mayor error, probablemente debido a la dificultad de una correcta medición de la radiación UV solar. En cualquier caso, es un

valor más que aceptable teniendo en cuenta el rango de valores de absorción tan bajos en los que se han obtenido los parámetros cinéticos.

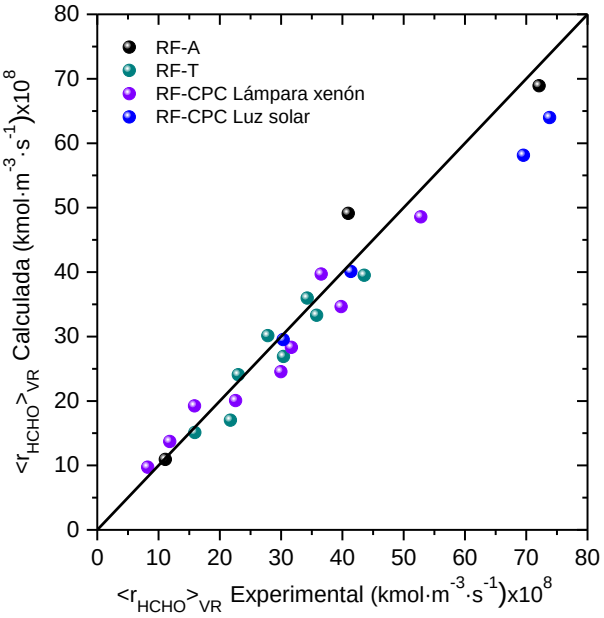


Figura 4.65. Velocidades de reacción predichas por los modelos de los reactores RF-A, RF-T y RF-CPC para cada valor experimental.

A la vista de la **Figura 4.65**, puede decirse que la cercanía de las predicciones con los resultados experimentales, que en futuros trabajos se completarán con experimentos en diferentes meses del año, permite destacar la utilidad de esta aplicación en el modelado de reactores fotocatalíticos solares e iluminados con luz artificial y el avance hacia la aplicación industrial de esta tecnología.

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre el modelado CFD de reactores fotocatalíticos basado en parámetros cinéticos intrínsecos obtenidos en un reactor ópticamente diferencial, se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. El modelado computacional permite resolver todas las ecuaciones que rigen el proceso fotocatalítico, de especial complejidad, lo que lo convierte en una herramienta de gran utilidad en el análisis del funcionamiento de estos reactores, y potencialmente en el diseño y escalado de los mismos. El modelo desarrollado es capaz de integrar el campo de velocidad, el transporte de radiación en medios que dispersan y absorben luz, el transporte de especies, y la velocidad de reacción, en reactores en recirculación.

2. El modelo cinético mecanístico desarrollado para la oxidación footocatalítica de metanol es capaz de reproducir satisfactoriamente el efecto explícito de la absorción de energía sobre la velocidad de la reacción. La realización de experimentos cinéticos en procesos fotoactivados heterogéneos debe hacerse en condiciones controladas en las que la energía absorbida pueda considerarse homogénea a lo largo del volumen del reactor. Utilizando los parámetros intrínsecos obtenidos se ha estudiado la predicción de la velocidad de oxidación fotocatalítica de metanol para tres reactores diferente, obteniéndose un valor de NRMSE global por debajo de un 14%.

3. Para considerar condiciones ópticamente diferenciales, con un espesor óptico inferior a 0,25, se han encontrado adecuados valores de energía absorbida inferiores a 150 $W \cdot m^{-3}$. En estas condiciones y con exceso de metanol, la dependencia de la velocidad de reacción de producción de formaldehido obtenida sigue una dependencia compleja con la energía absorbida que puede ser simplificada a una dependencia lineal en condiciones de baja irradiación. Los parámetros cinéticos intrínsecos fueron obtenidos para ambas expresiones cinéticas, siendo la primera vez que se aplica este criterio en reactores en suspensión, y se combina con el modelado CFD.

4. La resolución de la fluidodinámica en los reactores utilizados permitió determinar la existencia de zonas muertas y de recirculación en el reactor anular. Se encontró que los ángulos de entrada y salida de inclinación (para favorecer la mezcla), debían ser incluidos rigurosamente en el modelo, ya que tienen un gran impacto en el campo de flujo. El campo de velocidades ha sido satisfactoriamente validado mediante la obtención de la curva de tiempos de residencia experimental, comparando la inyección experimental de un trazador con la curva de tiempos de residencia obtenida del modelo. Mediante la comparación de la resolución de la expresión analítica para el cálculo del perfil radial de velocidad en los otros

reactores, pudo determinarse que en el reactor tubular no se alcanza el flujo plenamente desarrollado debido a su corta longitud, como si se alcanza prácticamente en el RF-CPC.

5. El modelo ha resultado adecuado en reactores con fuentes de iluminación muy diferentes, reafirmando la utilidad de las herramientas CFD al permitir la resolución rigurosa de la ecuación de transferencia radiativa. Se ha reproducido adecuadamente la emisión de las principales lámparas UV utilizadas en fotocatálisis: una lámpara difusa tubular, dispositivos LEDs con emisión angular, y un colector solar compuesto parabólico, con emisión paralela. El cálculo de la radiación que incide en cada reactor, ha permitido identificar que el reactor iluminado por LEDs alcanza valores de radiación muy superiores a los otros reactores estudiados, y que el efecto de la reflexión, además de aumentar la radiación en el reactor, mejora la homogeneidad de la radiación, que debe tenerse muy en cuenta en reactores iluminados por LEDs. El modelado de fuentes no monocromáticas, como el caso de la lámpara de xenón, o el espectro solar, debe hacerse estableciendo diferentes intervalos de emisión y absorción de TiO_2 en el UV. Los resultados de radiación muestran como el CPC refleja la radiación principalmente hacia la parte central del tubo del reactor, tanto para una emisión directa, como para la emisión en un ángulo de 45 grados, en consonancia con el comportamiento teórico y los resultados de simulaciones previas. El conocimiento de la distribución de la irradiancia en el interior del reactor ha permitido una correcta predicción de las velocidades de reacción obtenidas en los procesos fotocatalíticos.

6. Para la simulación de procesos fotocatalíticos, es fundamental la inclusión de valores precisos para las propiedades ópticas del catalizador, como son los coeficientes de absorción y dispersión y la función de fase. Esto permite establecer la concentración de catalizador óptima para la operación en cada reactor, y el conocimiento de la energía absorbida en cada reacción. La cantidad óptima de catalizador resultó inferior para reactores con mayor paso óptico, se obtuvieron valores óptimos de 0,2 $g \cdot L^{-1}$ y 0,25 $g \cdot L^{-1}$ de TiO_2 en suspensión para el RF-A y el RF-CPC, con un paso óptico similar, de 1 y 1,13 cm respectivamente. Para el RF-T, con un paso óptico de 2,5 cm, la cantidad óptima de catalizador resultó 0,1 $g \cdot L^{-1}$. La diferencia de tamaño de los reactores resulta en valores de densidad óptica en las condiciones de catalizador óptimas similares (entre 11 y 16.3 en los tres reactores), y en consonancia con publicaciones anteriores de valores óptimos para la operación de procesos fotocatalíticos.

7. La dependencia cinética del RF-A y del RF-CPC frente a la energía absorbida por el catalizador, en las condiciones estudiadas, sigue un comportamiento lineal, obteniéndose velocidades de reacción muy similares en ambos reactores. Los valores suavizados del perfil radial de absorción apoyan la utilización de la

expresión cinética para el caso limitante de absorción baja, con el que se ha llevado a cabo la simulación de la reacción para estos reactores. Sin embargo, en el RF-T, iluminado por LEDs de alta intensidad, el aumento en la velocidad volumétrica de absorción promedio no conlleva un aumento proporcional en los valores de velocidad de degradación de metanol, que junto con los elevados valores de absorción presentes en diferentes puntos del radio de este reactor, llevaron a la utilización de la expresión general del modelo cinético para el modelado de la reacción fotocatalítica.

8. La simulación de la actividad fotocatalítica en los diferentes reactores estudiados llevó a una predicción muy buena en todos los reactores, validada con resultados experimentales en diferentes condiciones de concentración de catalizador e intensidad de iluminación, confirmando la validez de las expresiones y parámetros cinéticos obtenidos. Para valores similares de energía absorbida, las velocidades de reacción obtenidas son inferiores según aumenta el gradiente de absorción de radiación en el reactor. Este factor debe ser muy considerado en etapas de escalado, y en general, deben evitarse caminos ópticos elevados, una situación que puede estudiarse de forma sencilla y eficiente mediante el uso de herramientas de simulación numérica. Este hecho pone de relevancia la importancia de la utilización de los valores de energía absorbida local en cada posición del reactor, en lugar de la utilización de valores promediados en el reactor.

9. Finalmente, la *calculadora solar* ha resultado una herramienta muy interesante en el modelado de reactores solares, por su capacidad de ser integrada dentro del modelo de transporte de radiación, permitiendo el cálculo de la radiación solar que incidiría en el reactor, a través del cálculo del vector solar, en función de la latitud, longitud, huso horario, fecha y condiciones climatológicas indicadas por el usuario. La posibilidad de orientar la malla ha permitido reproducir la inclinación de 40º del CPC y su orientación al sur para maximizar el promedio de radiación incidente anual, efecto validado numéricamente por simulaciones realizadas.

10. Las simulaciones realizadas permitieron demostrar que la mayor actividad obtenida en condiciones de radiación solar natural en comparación con el uso del simulador solar se debe principalmente a la mayor contribución del espectro solar en la banda entre 320 y 350 nm, donde la absorción de TiO_2 es más elevada. El método de *Condiciones Favorables* ha resultado muy acertado en la predicción de la energía incidente en un día completamente soleado. Sin embargo, para días nublados, este método lógicamente sobreestima la actividad fotocatalítica, siendo necesario estimar el factor de nubosidad y resultando una predicción más aproximada cuando se utilizan valores experimentales promediados durante el tiempo de reacción.

En resumen, puede concluirse que la metodología propuesta para el modelado de reactores fotocatalíticos en suspensión, ha resultado muy acertada en la predicción de reactores fotocatalíticos muy diferentes, con errores en su mayoría inferiores al 14%. El éxito de las validaciones al confrontar los resultados experimentales y las predicciones del modelo en reactores diferentes, confirma no sólo el contexto científico del modelo, también su utilidad en aplicaciones de ingeniería, y en el diseño y optimización de reactores fotocatalíticos a gran escala, y contribuye a superar algunas de las limitaciones que impiden el desarrollo comercial de esta tecnología.

RECOMENDACIONES FUTURAS

- Algunas simplificaciones del modelo pueden estudiarse con más detalle en el futuro, por ejemplo el efecto en las propiedades ópticas de la agregación de las partículas del fotocatalizador, especialmente a concentraciones elevadas de catalizador, que ha podido ocasionar la peor predicción en general del modelo en condiciones de elevada densidad óptica. Por otro lado, la aproximación del modelo a un medio pseudohomogéneo, puede no resultar adecuada, especialmente en el escalado a reactores de mayor capacidad.
- Además, en el futuro se podrían también evaluar mejoras en el RF-OD que permitan tener en cuenta, tal vez mediante el modelado, el efecto de la dispersión despreciado en las medidas experimentales de radiación realizadas. Esa posible fuente de error en los valores de las constantes cinéticas, junto con la dificultad de la estimación estadística de los dos parámetros resultantes de la expresión cinética, ha podido contribuir a una peor predicción del modelo a concentraciones altas de catalizador.
- El estudio de los parámetros cinéticos intrínsecos se ha llevado a cabo en condiciones de exceso de metanol. El modelo puede incluir fácilmente la dependencia con la concentración de contaminante, y nuevos estudios pueden enfocarse en la obtención de parámetros cinéticos intrínsecos de contaminantes más complejos. La absorción de los reactivos o productos químicos puede incluirse en el modelo si se realiza acoplando la resolución de las ecuaciones de transporte de radiación con las de conservación de materia.
- En el proceso de modelado CFD de reactores fotocatalíticos, se requiere una especial atención a la discretización espacial del dominio. Debe realizarse con el número de celdas adecuado que permita una descripción representativa del proceso físico en el reactor y un tiempo de cálculo razonable. Los cálculos realizados para la resolución del modelo de ordenadas discretas, incrementan de forma exponencial los requerimientos computacionales al requerir una discretización angular de 15 x 15, que, junto con la resolución de más de una banda emisión y absorción, aumenta el tiempo de cálculo de forma muy significativa. Para calcular una reacción completa mediante un procesador Intel Xeon e5, con dos procesadores a 2,7 GHz de 8 núcleos y 64 GB de RAM, en casi todas las simulaciones se necesitaron alrededor de 24 h, y se pudieron realizar 3 casos simultáneos. Una de las líneas de trabajo futuras se podría centrar en el desarrollo de estrategias para reducir el tiempo de cálculo requerido.

- Finalmente, la validación del modelo abre la posibilidad de realizar estudios puramente teóricos de optimización de geometrías, localización y caracterización de las fuentes de luz, disposición de superficies reflectoras, etc...

REFERENCIAS

[1] Y. Deng, R. Zhao, *Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment*, Curr. Pollut. Reports. 1 (2015) 167–176.

[2] R. Munter, *Advanced oxidation processes–current status and prospects.*, Stonian Acad. Sci. Chem. 50 (2001) 59–80.

[3] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal*, Desalination. 239 (2009) 229–246.

[4] A. Buthiyappan, A. Aziz, A. Raman, W. Daud, W.M. Ashri, *Degradation performance and cost implication of UV-integrated advanced oxidation processes for wastewater treatments*, Rev. Chem. Eng. 31 (2015) 263-302.

[5] J.B. Gálvez, S. Malato, C.A.E Gasca, E.R. Bandala, S Gelover, T. Leal, *Purificación de aguas por fotocatalísis heterogénea: estado del arte* , en libro *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.* 1ª edición Editor M.A.Blesa , ISBN: 987-43-3809-1. Pags. 51–76. CYTED (2001).

[6] *Photocatalysis: Applications*. Ed. D.D. Dionysiou, G. Li Puma, J. Ye, J. Schneider, D. Bahnemann, ISBN: 978-1-78262-041-9, Royal Society of Chemistry, Cambridge (2016).

[7] M. Lazar, S. Varghese, S. Nair, P*hotocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates*, Catalysts. 2 (2012) 572–601.

[8] J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catal. Today. 53 (1999) 115–129.

[9] D.W. Hoffmann, *M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, Chem. Rev. 95 (1995) 69–96.

[10] X. Domènech, W.F. Jardim y M.I. Litter. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*,. en libro *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* .1ª Edición. Editor. M.A. Blesa. ISBN: 987-43-3809-1. Págs. 3-26 CYTED (2001).

[11] M. Schiavello, *Heterogeneous photocatalysis*, Editorial Wiley, ISBN: 978-0471967545, Chichester; New York, 1997.

[12] J. Marugán, M.J López-Muñoza, P. Fernández-Ibáñez y Sixto Malato, *Solar Photocatalysis: Fundamentals, Reactors and Applications* en. *libro Photocatalysis: Applications.* Editores: D.D. Dionysiou, G. Li Puma, J. Ye, J. Schneider, D. Bahnemann, Págs 92–129. ISBN: 978-1-78262-041-9, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Reino Unido, 2016.

[13] S.T. Martin, H. Herrmann, M.R. Hoffmann, *Time-resolved microwave conductivity. Part 2.- Quantum-sized TiO_2 and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics*, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 90(21) (1994) 3323-3330.

[14] S.G. Botta, D.J. Rodríguez, A.G. Leyva, M.I. Litter, *Features of the transformation of HgII by heterogeneous photocatalysis over TiO_2*, Catal. Today. 76 (2002) 247–258.

[15] D. Chen, A. K. Ray, *Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis*, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 1561–1570.

[16] M.D. Ward, J.R. White, A.J. Bard, *Electrochemical investigation of the energetics of particulate*

titanium dioxide photocatalysts. The methyl viologen-acetate system, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 27–31.

[17] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Morphology of a tio2 photocatalyst (degussa, p-25) consisting of anatase and rutile crystalline* Phases, J. Catal. 203 (2001) 82–86.

[18] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, M*odified TiO_2 for environmental photocatalytic applications*: A Review, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 3581–3599.

[19] R. Marschall, L. Wang, *Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis*, Catal. Today. 225 (2014) 111–135.

[20] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, … , & D.D. Dionysiou, *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*, Appl. Catal. B Environ. 125 (2012) 331–349.

[21] S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar, *Strategies of making TiO2 and ZnO visible light active*, J. Hazard. Mater. 170 (2009) 560–569.

[22] J.-M. Herrmann, *Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions*, Appl. Catal. B Environ. 99 (2010) 461–468.

[23] J. Marugán, R van Grieken, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Photocatalytic Reactor Design in Absorbing Scattering Media* en libro *Photocalalysis: Fundamentals and Perspectives. Págs.* 367–387. ISBN: 978-1-78262-041-9, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Reino Unido (2016).

[24] E. Ortega-Gómez, P. Fernández-Ibáñez, M.M. Ballesteros Martín, M.I. Polo-López, B. Esteban García, J.A. Sánchez Pérez, *Water disinfection using photo-Fenton: Effect of temperature on Enterococcus faecalis survival*, Water Res. 46 (2012) 6154–6162.

[25] J. Jiang, G. Oberdörster, P. Biswas, *Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies*, J. Nanoparticle Res. 11 (2009) 77–89.

[26] M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A.I. Cardona, E. Garcia, *Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants:challenges and perspectives*, Sol. Energy. 66 (1999) 169–182.

[27] O. Alfano, D. Bahnemann, A.. Cassano, R. Dillert, R. Goslich, *Photocatalysis in water environments using artificial and solar light*, Catal. Today. 58 (2000) 199–230.

[28] R. Thiruvenkatachari, S. Vigneswaran, I.S. Moon, *A review on UV/TiO2 photocatalytic oxidation process* (Journal Review), Korean J. Chem. Eng. 25 (2008) 64–72.

[29] M. Bouchy, O. Zahraa, *Photocatalytic reactors,* Int. J. Photoenergy. 5 (2003) 191–197.

[30] R. J. Brandi, O. M. Alfano, A. E. Cassano, *Evaluation of Radiation Absorption in Slurry Photocatalytic Reactors. 1. Assessment of Methods in Use and New Proposal*, Env. sci. & tech, 34(12), (2000). 2623-2630.

[31] C.A. Martin, G. Camera-Roda, F. Santarelli, *Effective design of photocatalytic reactors: influence of radiative transfer on their performance*, Catal. Today. 48 (1999) 307–313.

[32] G.L. Puma, P.L. Yue, *A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I—model development*, Chem. Eng. Sci. 53 (1998) 2993–3006.

[33] R. Thiruvenkatachari, T. Ouk Kwon, I. Shik Moon, *Application of slurry type photocatalytic oxidation-submerged hollow fiber microfiltration hybrid system for the degradation of bisphenol A (BPA)*, Sep. Sci. Technol. 40 (2005) 2871–2888.

[34] D. Suryaman, K. Hasegawa, S. Kagaya, T. Yoshimura, *Continuous flow photocatalytic treatment integrated with separation of titanium dioxide on the removal of phenol in tap water*, J. Hazard. Mater. 171 (2009) 318–322.

[35] C. Mccullagh, P.K.J. Robertson, M. Adams, P.M. Pollard, A. Mohammed, *Development of a slurry continuous flow reactor for photocatalytic treatment of industrial waste water*, Journal Photochem. Photobiol. A Chem. 211 (2010) 42–46.

[36] M.-J. Kim, K.-H. Choo, H.-S. Park, *Photocatalytic degradation of seawater organic matter using a submerged membrane reactor*, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 216 (2010) 215–220.

[37] D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, *Avoiding the deactivation of sulphated MoOx/TiO_2 catalysts in the photocatalytic cyclohexane oxidative dehydrogenation by a fluidized bed photoreactor*, Appl. Catal. A Gen. 394 (2011) 71–78.

[38] A. Haarstrick, O.M. Kut, E. Heinzle, *TiO_2 -Assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor*, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 817–824.

[39] A. Alexiadis, G. Baldi, I. Mazzarino, *Modelling of a photocatalytic reactor with a fixed bed of supported catalyst*, Catal. Today. 66 (2001) 467–474.

[40] K. Natarajan, T.S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, *Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO2 coated quartz tube for degradation of dyes*, Chem. Eng. J. 178 (2011) 40–49.

[41] T.S. Natarajan, K. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, *Energy efficient UV-LED source and TiO_2 nanotube array - vased reactor for photocatalytic application*, Ind . Eng . Chem . Res. 50 (2011) 7753–7762.

[42] P. Nickels, H. Zhou, S.N. Basahel, A.Y. Obaid, T.T. Ali, A.A. Al-Ghamdi, E.- Sayed, H. El-Mossalamy, A.O. Alyoubi, S.A. Lynch, *Laboratory scale water circuit including a photocatalytic reactor and a portable in-stream sensor to monitor pollutant degradation*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(8), 3301-3308.

[43] X. Wang, T. Lim, *Solvothermal synthesis of C–N codoped TiO 2 and photocatalytic evaluation for bisphenol A degradation using a visible-light irradiated LED photoreactor*, Appl. Catal. B Environ. 100(1) (2010).355–364

[44] T.S. Natarajan, M. Thomas, K. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, *Study on UV-LED/TiO2 process for degradation of Rhodamine B dye*, Chem. Eng. J. 169 (2011) 126–134.

[45] G. Scheepers, J. Visser, *Detailed thermal modeling of high powered LEDs,* 25th Annu. IEEE Semicond. Therm. Meas. Manag. Symp., IEEE, (2009): pp. 87–91.

[46] L.H. Levine, J.T. Richards, J.L. Coutts, R. Soler, F. Maxik, R.M. Wheeler, *Feasibility of Ultraviolet-Light-Emitting Diodes as an Alternative Light Source for Photocatalysis*, J. Air Waste Manage. Assoc. 61 (2011) 932–940.

[47] Z. Wang, J. Liu, Y. Dai, W. Dong, S. Zhang, J. Chen, Dimethyl Sulfide *Photocatalytic Degradation in a Light-Emitting-Diode Continuous Reactor: Kinetic and Mechanistic Study*, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 7977–7984.

[48] A. Poppe, *A step forward in multi-domain modeling of power LEDs*, 28th Annu. IEEE Semicond. Therm. Meas. Manag. Symp., (2012) 325–330.

[49] K. Oguma, R. Kita, H. Sakai, M. Murakami, S. Takizawa, *Application of UV light emitting diodes to batch and flow-through water disinfection systems*, Desalination. 328 (2013) 24–30.

[50] D.H. Chen, X. Ye, K. Li, *Oxidation of PCE with a UV LED Photocatalytic Reactor*, Chem. Eng. Technol. 28 (2005) 95–97.

[51] H.-W. Chen, Y. Ku, A. Irawan, *Photodecomposition of o-cresol by UV-LED/TiO_2 process with controlled periodic illumination*, Chemosphere. 69 (2007) 184–190.

[52] W.-Y. Wang, Y. Ku, *Photocatalytic degradation of Reactive Red 22 in aqueous solution by UV-LED radiation*, Water Res. 40 (2006) 2249–2258.

[53] U. Periyathamby, A.K. Ray, *Computer Simulation of a Novel Photocatalytic Reactor Using Distributive Computing Environment*, (n.d.). Chem. Eng. Techol, 22(10), (1999) 881-888.

[54] SolarGIS, Maps of Global horizontal irradiation, (2016) http://solargis.info/doc/free-solar-radiation-maps.

[55] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, Catal. Today. 147 (2009) 1–59.

[56] S. Malato, J. Blanco, D.C. Alarcón, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak, *Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors*, Catal. Today. 122 (2007) 137–149.

[57] M. Motegh, J. Cen, P.W. Appel, J.R. van Ommen, M.T. Kreutzer, *Photocatalytic-reactor efficiencies and simplified expressions to assess their relevance in kinetic experiments*, Chem. Eng. J. 207 (2012) 607–615.

[58] M. Mohajerani, M. Mehrvar, F. Ein-Mozaffari, *CFD modeling of metronidazole degradation in water by the UV/H_2O_2 process in single and multilamp photoreactors*, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 5367–5382.

[59] V.K. Pareek, S.J. Cox, M.P. Brungs, B. Young, A.A. Adesina, *Computational fluid dynamic (CFD) simulation of a pilot-scale annular bubble column photocatalytic reactor*, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 859–865.

[60] S. Romero-Vargas, H.I. de Lasa, *Performance evaluation of photocatalytic reactors for air purification using computational fluid dynamics (CFD)*, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 5867–5880.

[61] Zhang, Y., Yang, R., & Zhao, R. (2003). *A model for analyzing the performance of photocatalytic air cleaner in removing volatile organic compounds. Atmospheric Environment*, 37(24), 3395-3399.

[62] X. Wang, X. Tan, T. Yu, *Kinetic Study of Ozone Photocatalytic Decomposition Using a Thin Film of TiO_2 Coated on a Glass Plate and the CFD Modeling Approach*, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 7902–7909.

[63] M. Mohseni & F.Taghipour. *Experimental and CFD analysis of photocatalytic gas phase vinyl chloride (VC) oxidation.* Chem. Eng. Sci. 59(7) (2004)1601-1609.

[64] A. Queffeulou, L. Geron, E. Schaer, P*rediction of photocatalytic air purifier apparatus performances with a CFD approach using experimentally determined kinetic parameters*, Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 5067–5074.

[65] Z. Wang, J. Liu, Y. Dai, W. Dong, S. Zhang, J. Chen, *CFD modeling of a UV-LED photocatalytic odor abatement process in a continuous reactor*, J. Hazard. Mater. 215 (2012) 25–31.

[66] J.E. Duran, M. Mohseni, F. Taghipour, *Computational fluid dynamics modeling of immobilized photocatalytic reactors for water treatment*, AIChE J. 57 (2011) 1860–1872.

[67] J.E.D. Herrera, *Developmetn of a CFD-based model for the simulation of inmobilized photocatalytic reactors for water treatment.*, Tesis Doctoral, The university of british columbia (Vancouver), 2010.

[68] H. Einaga, J. Tokura, Y. Teraoka, K. Ito, *Kinetic analysis of TiO2-catalyzed heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene using computational fluid dynamics*, Chem. Eng. J. 263 (2015) 325–335.

[69] X. Wang, X. Tan, T. Yu, *Modeling of Formaldehyde Photocatalytic Degradation in a Honeycomb Monolith Reactor Using Computational Fluid Dynamics*, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 18402–18410.

[70] M. Bagheri & M. Mohseni, *Impact of hydrodynamics on pollutant degradation and energy efficiency of VUV/UV and H_2O_2/UV oxidation processes*, J. Environ. Manage. 164 (2015) 114–120.

[71] S. Ghafoori, M. Mehrvar, P.K. Chan, P*hotoassisted Fenton-like degradation of aqueous poly-acrylic acid: From mechanistic kinetic model to CFD modeling*, Chem. Eng. Res. Des. 91 (2013) 2617–2629.

[72] Y. Boyjoo, M. Ang, V. Pareek, *Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics*, Chem. Eng. Sci. 101 (2013) 764–784.

[73] J. Kumar, A. Bansal, *CFD modeling of hydrodynamics and mass transfer of Rhodamine B in annular reactor*, Heat Mass Transf. 48 (2012) 2069–2077.

[74] J.E. Duran, F. Taghipour, M. Mohseni, *CFD modeling of mass transfer in annular reactors*, Int. J. Heat Mass Transf. 52 (2009) 5390–5401.

[75] N. Qi, H. Zhang, B. Jin, K. Zhang, *CFD modelling of hydrodynamics and degradation kinetics in an annular slurry photocatalytic reactor for wastewater treatment*, Chem. Eng. J. 172 (2011) 84–95.

[76] J.E. Duran, F. Taghipour, M. Mohseni, *Irradiance modeling in annular photoreactors using the finite-volume method*, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 215 (2010) 81–89.

[77] V.K. Pareek, A.A. Adesina, *Light intensity distribution in a photocatalytic reactor using finite volume*, AIChE J. 50 (2004) 1273–1288.

[78] A. Queffeulou, L. Geron, C. Archambeau, H. Le Gall, P.-M. Marquaire, O. Zahraa, *Kinetic study of acetaldehyde photocatalytic oxidation with a thin film of TiO_2 coated on stainless steel and CFD modeling approach*, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 6890–6897.

[79] G. Vincent, E. Schaer, P.-M. Marquaire, O. Zahraa, C*FD modelling of an annular reactor, application to the photocatalytic degradation of acetone*, Process Saf. Environ. Prot. 89 (2011) 35–40.

[80] J.E. Duran, M. Mohseni, F. Taghipour, *Modeling of annular reactors with surface reaction using computational fluid dynamics (CFD)*, Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 1201–1211.

[81] C. Passalia, O.M. Alfano, R.J. Brandi, *A methodology for modeling photocatalytic reactors for indoor pollution control using previously estimated kinetic parameters*, J Hazard Mater. 211–212 (2012) 357–365.

[82] S. Elyasi, F. Taghipour, *Simulation of UV photoreactor for degradation of chemical contaminants: model development and evaluatio*n, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 2056–2063.

[83] Y.Nakasone, S.Yoshimoto, *Engineering analysis with ANSYS software*, Editorial Elservier Butterworth-Heinemann. ISBN 0 7506 6875 X (2011).

[84] A.E. Cassano, C.A. Martin, R.J. Brandi, O.M. Alfano, *Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications*, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 2155–2201.

[85] M.A. Blesa, C. Navntoft y L. Dawidowski, M*odelado de la radiación solar UV para aplicaciones en tratamiento de aguas*, en libro *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.* 2ª edición Editores B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, ISBN 84-7834-489. Págs 99–118. Editorial CIEMAT, Madrid. (2004)

[86] L. M. de la Cruz, D. Monsivais, *Parallel numerical simulation of two-phase flow model in porous media using distributed and shared memory architectures,* Geofísica Int. 531 (2014) 59–75.

[87] C. Simental, *Guía Práctica para mallado en CFD, Dinámica Fluidos Computacional.* Fac. Ing. Mecánica Y Eléctrica, Univ. Autónoma. (2015).

[88] M. Bern, P. Plassmann, *Mesh Generation*, Pennsylvania State University, Department of Computer Science and Engineering, College of Engineering., (1997).

[89] *ANSYS Meshing User Guide*, V. 14.5. ANSYS Inc (2012).

[90] T. Blacker, *Automated conformal hexahedral meshing constraints, challenges and opportunities*, Eng. Comput. 17 (2001) 201–210.

[91] *ANSYS Fluent Theory Guid*e, V. 14.5. ANSYS Inc (2012).

[92] R.B. Bird, Warren E. Stewart, and Edwin N. Lightfoot. *Transport phenomena*, Editorial John Wiley & Sons, ISBN: 968-18-6365-8, 2007.

[93] E. Costa Novella, *Ingeniería Química*, Vol 3: Flujo de fluidos., Alhambra U, ISBN: 84-205-0989-2, (1985).

[94] J. Nikuradse, *Laws of flow in rough pipes*, VDI Forschungsh. (1933)

[95] A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors*, Catal. Today. 58 (2000) 167–197.

[96] A. Manassero, M.L. Satuf, O.M. Alfano, *Evaluation of UV and visible light activity of TiO2 catalysts for water remediation*, Chem. Eng. J. 225 (2013) 378–386.

[97] M. L. Satuf, R. J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions*, (2005). Ind. Eng. Chem. Research, 44(17), 6643-6649.

[98] O. M. Alfano, A. E. Cassano, J. Marugán, R. van Grieken, *Fundamentals of Radiation Transport in Absorbing Scattering Media*, en libro *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*, Editores J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G. Li Puma, D. D. Dionysiou, ISBN: 978-1-78262-041-9, Págs 349–366, 2016.

[99] Philips Lighting.
http://www.lighting.philips.es/prof/lamparas-profesionales/fluorescent-lamps-and-starters/tl-miniatura/luz-negra-tl-mini/928000510803_EU/product.

[100] Led Engin, http://www.ledengin.com/files/products/LZ1/LZ1-00U600.pdf.

[101] J.H. Joseph, W.J. Wiscombe, J.A. Weinman, *The Delta-Eddington approximation for radiative flux transfer*, J. Atmos. Sci. 33 (1976) 2452–2459.

[102] A. Handbook, *Fundamentals*, Am. Soc. Heating, Refrig. Air. (2001).

[103] National Renewable Energy Laboratory, Solar Position Algorithm| NREL,. http://www.nrel.gov/mide/solpos.spa.html.

[104] B.E. Launder, D.B. Spalding, *The numerical computation of turbulent flows*, Comput. Methods Appl. Mech. Eng. 3 (1974) 269–289.

[105] N. Miložič, M. Lubej, U. Novak, P. Žnidaršič-Plazl, I. Plazl, *Evaluation of diffusion coefficient determination using a microfluidic device*, Chem. Biochem. Eng. Q. 28 (2014) 215–223.

[106] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*. ISBN: 0-471-25425-X. Wiley, New York (1999)

[107] E. Sahle-Demessie, S. Bekele, U.R. Pillai, *Residence time distribution of fluids in stirred annular photoreactor*, Catal. Today. 88 (2003) 61–72.

[108] L. Sun, J.R. Bolton, *Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in tio 2 suspensions*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 4127–4134.

[109] T. Nash, *The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction.*, Biochem. J. 55 (1953) 416–21.

[110] J.M. Erikson, H.G. Biggs, *1,4-dihydro-3,5-diacetyl lutidine. A basis for triglyceride determination in biological samples*, J. Chem. Educ. 50 (1973), 631.

[111] J. Marugán, R. van Grieken, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO_2 and silica-supported TiO_2 suspensions*, Appl. Catal. B Environ. 85 (2008) 48–60.

[112] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study*, Appl. Catal. B Environ. 82 (2008) 37–49.

[113] C. Wang, J. Rabani, D.W. Bahnemann, J.K. Dohrmann, *Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO2 photocatalyst*s, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 148 (2002) 169–176.

[114] Y. Jian-jun, L. Dongxu, L, L. Qinglin, Z. Zhi-Jun, W. Han-Qing, *Mechnism of photocatalytic oxidation of formaldehyde.*, Acta Phys-Claim Sin. 17(3) (2001) 278–281.

[115] J. Marugán, R. van Grieken, C. Pablos, M.L. Satuf, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Modeling of a bench-scale photocatalytic reactor for water disinfection from laboratory-scale kinetic data*, Chem. Eng. J. 224 (2013) 39–45.

[116] J. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, G. Li Puma, *Radiation absorption and optimization of solar photocatalytic reactors for environmental applications*, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 5112–5120.

[117] D.A. Sozzi, F. Taghipour, *Computational and experimental study of annular photo-reactor hydrodynamics*, Int. J. Heat Fluid Flow. 27 (2006) 1043–1053.

[118] F. Jović, V. Kosar, V. Tomašić, Z. Gomzi, *Non-ideal flow in an annular photocatalytic reactor*, Chem. Eng. Res. Des. 90 (2012) 1297–1306.

[119] D. Robert, S. Malato, *Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification*, Sci. Total Environ. 291 (2002) 85–97.

[120] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, J.M. Herrmann, *Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications*, Appl. Catal. B Environ. 46 (2003) 319–332.

[121] Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5, Am. Soc. Test. Mater. http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/

[122] Acceso a datos de radiación solar de España, ADRASE, Cent. Extrem. Tecnol. Av.

(CETA), Ciemat.
http://www.adrase.com/

LISTADO DE FIGURAS

2. INTRODUCCIÓN

Figura 2.1. Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie del semiconductor y reacciones redox ocasionadas [10]. 76

Figura 2.2. Potencial redox de los pares electrón-hueco en diferentes semiconductores [14]. 78

Figura 2.3. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de la radiación [5] 81

Figura 2.4. Definición de la masa de aire (AM) en función del ángulo cenital (Θ) [6]. 86

Figura 2.5. Radiación solar incidente en la Tierra [56]....87

Figura 2.6. Influencia del tamaño del reactor en la uniformidad del campo radiativo debido a la presencia de medios con absorción y dispersión de luz. 90

Figura 2.7. Metodología propuesta para el modelado de reactores fotocatalíticos. 94

3. METODOLOGÍA

Figura 3.1. Etapas del modelado de reactores fotocatalíticos. 100

Figura 3.2. Esquema del reactor fotocatalítico ópticamente diferencial (RF-OD). 101

Figura 3.3. Esquema del reactor fotocatalítico anular(RF-A). 102

Figura 3.4. A) Esquema del reactor fotocatalítico tubular. B) Detalle del dispositivo de iluminación mediante LEDs. 103

Figura 3.5. A) Simulador solar acoplado con el RF-CPC, B) lámpara de xenón y reflector parabólico, c) detalle del tubo del fotorreactor acoplado con el colector CPC. 104

Figura 3.6. Volumen de control. Los cuadrados negros representan los nodos comúnmente usados en los métodos basados en diferencias finitas o elementos finitos. Los centros de los volúmenes (círculos) están numerados en letras mayúsculas. Letras minúsculas representan las caras del volumen de control [86]. 105

Figura 3.7. Ejemplo de mallado estructurado y no estructurado. 106

Figura 3.8. Ejemplo de mallado no estructurado conforme entre regiones. 107

Figura 3.9. Efecto del aumento del número de celdas en el transporte radiativo. El círculo interno es la superficie emisora isotrópica. 107

Figura 3.10. Efecto del aumento del número de celdas en el transporte radiativo. A) 235940 celdas, B) 413483, C) 585556 y D) 634149. 108

Figura 3.11. Esquema de interpolación de primer orden. 109

Figura 3.12. Esquema de interpolación de segundo orden. 109

Figura 3.13. Direcciones establecidas en la esfera para diferentes discretizaciones angulares. A) 5 x 5, B) 10 x 10, C) 25 x 25.....115

Figura 3.14. Pixelación del ángulo de control. 116

Figura 3.15. Distribución de las probabilidades de dispersión en función del ángulo según la función de fase de *Henyey-Greenstein* para diferentes valores de gλ; Línea continua, gλ = 0,0; Línea discontinua, gλ = -0,5; Línea de puntos, gλ = 0,5 [97]. 117

Figura 3.16. Representación gráfica de los modelos de emisión de luz. a) Emisión lineal, b) Emisión superficial, c) Emisión volumétrica [74]. 123

Figura 3.17. Flujo de emisión de la lámpara de luz negra Philips TL, teórico (línea) y experimental (puntos). 124

Figura 3.18. Representación gráfica de los LEDs utilizados [100].....124

Figura 3.19. Medida experimental del espectro de radiación emitido por la lámpara fluorescente y los dispositivos LED utilizados.....125

Figura 3.20. Características de emisión de los LEDs utilizados según las especificaciones del fabricante [100]. A) Representación de la distribución angular, B) Variación de la emisión con la intensidad. 126

Figura 3.21. Calentamiento de los LEDs al aumentar la intensidad de alimentación. A) Medidas experimentales de temperatura. B) Corrección de la emisión por la temperatura. 126

Figura 3.22. Espectro de irradiación estándar AST M G-173 AM1.5 [6] comparado con el espectro experimental de la lámpara de xenón (simulador solar). 127

Figura 3.23. Coeficiente de absorción específico TiO_2 P25 en función de la longitud de onda, y distribución espectral de la emisión de la lámpara de xenón y de la radiación solar determinada experimentalmente en la ubicación de la Planta Depuradora de Aguas Residuales de la Universidad Rey Juan Carlos, en Móstoles (Madrid). 128

Figura 3.24. A) Sistema experimental utilizado para la medición de la radiación incidente en la ventana de captación del RF-CPC. B) Subdivisiones de emisión de la ventana de captación. ..130

Figura 3.25. A) Residuos de los parámetros calculados mediante el modelo fluidodinámico k-ε, B) Ejemplo de la estabilidad del valor de la velocidad en una superficie monitorizada.....135

Figura 3.26. Sistema experimental utilizado para el cálculo de la RTD. 136

Figura 3.27. Estabilización de las propiedades ópticas de las suspensiones de TiO_2 en el RF-OD para distintas intensidades de luz. Se muestran los valores de la radiación que llega a la sonda a través de la suspensión de catalizador (símbolos) y los correspondientes al agua (líneas). 138

Figura 3.28. Reacción de síntesis de Hantzsch para el formaldehído. 139

Figura 3.29. Recta de calibrado para la cuantificación de formaldehido formado en los ensayos realizados en A) RF-OD, B) Resto de reactores. 140

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 4.1. Determinación de los parámetros cinéticos intrínsecos basados en datos experimentales obtenidos en el RF-OD. 147

Figura 4.2. Representación directa de las expresiones cinéticas Ec.4.26 y Ec.4.27. 149

Figura 4.3. Imagen del reactor anular (RF-A) y mallado utilizado. 151

Figura 4.4. Perfil de radiación incidente en el reactor fotocatalítico anular. 152

Figura 4.5. Radiación medida experimentalmente sobre la pared externa del reactor (puntos) y predicciones del modelo de simulación (línea). 153

Figura 4.6. Contornos de distribución de radiación incidente para diferentes concentraciones de óxido de titanio. A) 0,01, B) 0,05, C) 0,1 y D) 0,5 $g \cdot L^{-1}$. 154

Figura 4.7. Perfiles radiales de la VREA en la región anular, calculados en el plano central del rector (los resultados son simétricos en todas las direcciones angulares) 155

Figura 4.8. Radiación incidente promediada en volumen y VREA, en función de la cantidad de catalizador 156

Figura 4.9. Balance de radiación en las paredes del RF-A, en función de la cantidad de catalizador. 157

Figura 4.10. Líneas de corriente y contornos de magnitud de velocidad en diferentes planos transversales situados a 1, 5, 10 y 14 cm. 158

Figura 4.11. Vectores de velocidad a lo largo del plano axial a diferentes distancias desde el fondo del reactor: A) 1 cm, B) 5 cm, C) 10 cm y D) 14 cm. 159

Figura 4.12. Comparación de la curva de distribución de tiempos de residencia) experimental y resultado de la simulación. Puntos y rallas representan las curvas teóricas (RT=4.23 s) para un reactor de mezcla perfecta y el modelo 3 tanques en serie, respectivamente. 160

Figura 4.13. Perfiles de magnitud de la velocidad a lo largo de la posición radial en el plano central del RF-A para diferentes longitudes totales del reactor. 161

Figura 4.14. Evaluación del término $\alpha 2 \cdot ea$ a lo largo del radio del RF-A. 162

Figura 4.15. Validación de los resultados del modelo CFD en el RF-A frente a los datos experimentales para diferentes concentraciones de catalizador. 162

Figura 4.16. Gráfica de la velocidad de reacción frente la VREA promediada para experimentos en los reactores RF-OD y RF-A y comparación con las simulaciones CFD y la representación directa de las expresiones cinéticas. 163

Figura 4.17. A) Valores locales de la velocidad de reacción en el plano central del RF-A (7,5 cm) para una concentración de catalizador de 0,1 $g \cdot L^{-1}$. B) Representación de los perfiles radiales en el plano central para diferentes concentraciones de catalizador. Todos los valores corresponden para un tiempo de irradiación de 1800s. 164

Figura 4.18. Representación del modelo del reactor fotocatalítico tubular. 166

Figura 4.19. Disposición de los LEDs y mallado seleccionado.....167

Figura 4.20. Radiación incidente en el reactor en ausencia de óxido de titanio para distintas potencias eléctricas A) 5%, B) 10% C) 15% D) 20%.....168

Figura 4.21. A) Flujo de radiación incidente en el reactor en ausencia de óxido de titanio para distintas intensidades de luz, cuando la pared externa del reactor es transparente a la luz, o es un reflector especular. B) Balance de radiación a través de las paredes en ambos casos. 169

Figura 4.22. Flujo de radiación incidente en el reactor cuando los LEDs se distribuyen en 6 columnas y 6 filas. A) Diámetro soporte LEDs 0,08m, B) Diámetro soporte LEDs 0,11m.....170

Figura 4.23. Validación del modelo de radiación. A) Sin corrección de la temperatura. B) Con corrección de la temperatura. 171

Figura 4.24. VREA y radiación incidente promediada en el volumen del RF-A y, en función de la cantidad de catalizador.....172

Figura 4.25. Radiación incidente en la sección transversal del RF-T para el 20% de intensidades de emisión al añadir distintas cantidades de óxido de titanio. A) 0,05 $g \cdot L^{-1}$, B) 0,10 $g \cdot L^{-1}$, C) 0,25 $g \cdot L^{-1}$, D) 0,5 $g \cdot L^{-1}$, E) 0,7 $g \cdot L^{-1}$.....173

Figura 4.26. Perfiles radiales de la VREA en la región tubular, calculados en el plano central del RF-T. 174

Figura 4.27. Balance de radiación en el interior del RF-T.....175

Figura 4.28. Contornos de magnitud de velocidad representados sobre el plano de simetría del reactor (A) y en varios planos de la sección tubular: B) 5,5 C) 11 y D) 16,5 cm. 176

Figura 4.29. Perfil de la velocidad a lo largo del radio del RF-T.....176

Figura 4.30. Velocidades de reacción aparentes de formación de formaldehido obtenidas en el RF-A y en el RF-T para distintas condiciones de energía absorbida, junto con la representación directa de las ecuaciones cinéticas propuestas con los parámetros obtenidos en el RF-OD.....177

Figura 4.31. Evaluación del término $\alpha 2ea$ a lo largo del radio del RF-T, para un porcentaje de emisión del 20% del máximo de potencia.....178

Figura 4.32. A) Resultados experimentales frente a resultados de la simulación para la producción fotocatalítica de formaldehido utilizando 0,05 $g \cdot L^{-1}$ de TiO_2 y diferentes intensidades de iluminación. 179

Figura 4.33. A) Resultados experimentales frente a resultados de la simulación para la producción fotocatalítica de formaldehido utilizando 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de TiO_2 y diferentes intensidades de iluminación. 179

Figura 4.34. Comparativa entre las velocidades de reacción experimentales y las predichas por el modelo.....180

Figura 4.35. Representación del modelo del RF-CPC: A) Reflector; B) Tubería; C) Entrada del fluido; D) Salida del fluido; E) Reactor; F) Ventana de captación. 181

Figura 4.36. Mallado del RF-CPC 182

Figura 4.37. Efecto de la función de fase utilizada para una concentración de 0,1 $g \cdot L^{-1}$ y una emisión promedio de la lámpara de 16,4 $W \cdot m^{-2}$: A) Henyey y Greenstein); B) Aproximación *Delta de Eddington*.....183

Figura 4.38. A) Distribución de la luz en el RF-CPC para una radiación emitida de 16,4 $W \cdot m^{-2}$. B) Plano central del RF-CPC. C) Radiación directa obtenida por Robert & Malato [119], mediante trazado de rayos. 184

Figura 4.39. A) Distribución de la luz en el colector solar parabólico para una radiación emitida de 16,4 $W \cdot m^{-2}$. B) Plano central del CPC. C) Diseño teórico de un CPC, con ángulo de aceptancia de 180º [12].....185

Figura 4.40. Homogeneidad de la luz incidente en la ventana de captación del RF- CPC.....186

Figura 4.41. Distribución de la luz en el RF-CPC, para distintas intensidades de emisión: A) 16,4 $W \cdot m^{-2}$ B) 23,1 $W \cdot m^{-2}$ C) 32,4 $W \cdot m^{-2}$. Las Figuras D-G muestran la radiación incidente en el interior del reactor para una intensidad de emisión media de 16,4 $W \cdot m^{-2}$, tanto la radiación incidente total, como la correspondiente a las diferentes bandas utilizadas. 187

Figura 4.42. Radiación incidente promediada en volumen y VREA, en función de la cantidad de catalizador, en el RF-CPC. 189

Figura 4.43. Radiación incidente en el plano central del RF-CPC para una radiación emitida de 16,4 $W \cdot m^{-2}$ y diferentes concentraciones de TiO_2. A) 0,06 $g \cdot L^{-1}$, B) 0,1 $g \cdot L^{-1}$, C) 0,25 $g \cdot L^{-1}$ y D) 0,5 $g \cdot L^{-1}$. 190

Figura 4.44. Radiación incidente para cada banda de emisión/absorción en el plano central del tubo del reactor, para una radiación emitida de 16,4 $W \cdot m^{-2}$ y diferentes concentraciones de TiO_2: A) 0,02 $g \cdot L^{-1}$, B) 0,06 $g \cdot L^{-1}$, C) 0,1 $g \cdot L^{-1}$, D) 0,25 $g \cdot L^{-1}$ y E) 0,5 $g \cdot L^{-1}$. Los números sobre las imágenes indican la energía absorbida en cada banda (mW).....191

Figura 4.45. A) Perfiles radiales de energía absorbida en el RF-CPC, para las distintas concentraciones de catalizador utilizadas y la menor potencia de emisión. B) Ejemplo del efecto de aumentar la emisión en los perfiles radiales obtenidos. 193

Figura 4.46. Balance de radiación (W) en el interior del RF-CPC. A) Aproximación monocromática. B) 3 bandas de emisión y absorción. 194

Figura 4.47. Perfil de velocidades en el eje longitudinal de la tubería y en planos transversales a diferentes distancias de la entrada. (De izquierda a derecha): Entrada: 0 cm, 7,568 cm, 15,136 cm, 22,704 cm, 30,272 cm, y salida: 38 cm. 195

Figura 4.48 Representación de la magnitud de la velocidad a distintas distancias de la entrada del RF-CPC y comparación con el perfil desarrollado esperado en régimen turbulento para una velocidad media de 0,385 $m \cdot s^{-1}$. 196

Figura 4.49. Velocidades de producción de HCHO obtenidas en el RF-CPC bajo diferentes condiciones de iluminación y concentración de fotocatalizador. 197

Figura 4.50. Valor de $\alpha 2ea$ en el interior de la tubería, para una emisión de 16,38 $W \cdot m^3$. Para la emisión máxima estudiada, 32,4 $W \cdot m^{-2}$ los resultados son proporcionales, siendo prácticamente el doble. 198

Figura 4.51. Resultados experimentales y predicción del modelo CFD en el RF-CPC utilizando el modelo cinético para baja irradiación, para distintas concentraciones de TiO_2: A) 0,02 $g \cdot L^{-1}$, B) 0,06 $g \cdot L^{-1}$ y C) 0,1 $g \cdot L^{-1}$ 199

Figura 4.52. Comparativa de las velocidades de reacción experimentales de formación de formaldehido, obtenidas en el RF-CPC y predichas por el modelo CFD, para distintas condiciones de energía absorbida.....200

Figura 4.53. Variación de la irradiación solar sobre el plano horizontal a lo largo de un día, obtenida con la herramienta *Calculadora Solar* de *Ansys Fluent*, y el método *Condiciones Favorables*. A) 15 Junio B) 15 Diciembre. 202

Figura 4.54. Irradiación solar global sobre plano horizontal a lo largo de un año. A) Obtenidas con la herramienta *Calculadora Solar* de *Ansys Fluent*, y el método *Condiciones Favorables*. B) Valores bibliográficos basados en la metereología [122]. 202

Figura 4.55. Irradiación solar UV sobre el plano central del CPC orientado en dirección sur con diferentes inclinaciones. A) 14:15 h, 15 de Junio. B) 13:15 h, 15 de Diciembre. 204

Figura 4.56. Radiación UVA incidente en el RF-CPC el 15 de Junio en función de la hora. A) 8:00, B) 12:00, C) 14:15, D) 17:00 E) 19:00. 204

Figura 4.57. Resultados experimentales y predicción del modelo CFD utilizando el modelo cinético para baja irradiación, cuando el reactor se ilumina con luz artificial y luz solar. 206

Figura 4.58. Radiación incidente para cada banda de emisión/absorción en el plano central del tubo del RF-CPC, con una concentración de TiO_2 de 0,1 $g \cdot L^{-1}$ y distintas fuentes de radiación. A) Simulador solar xenón 16,4 $W \cdot m^{-2}$, B) Luz solar 16,2 $W \cdot m^{-2}$. Los números sobre las imágenes indican la energía absorbida en cada banda (mW). 207

Figura 4.59. Resultados experimentales y predicción del modelo CFD con el modelo cinético para baja irradiación, utilizando el valor de radiación incidente solar calculada con el método de *Condiciones Favorables* y medida experimentalmente, para un día soleado. 208

Figura 4.60. Representación de los resultados experimentales y predicción del modelo CFD con el modelo cinético para baja irradiación, en función de la energía acumulada, para un día soleado. 209

Figura 4.61. Resultados experimentales y predicción del modelo CFD utilizando el modelo cinético para baja irradiación, cuando el valor de radiación incidente solar es calculado con el método de *Condiciones Favorables* y medida experimentalmente, para un día nublado. 210

Figura 4.62. Representación de los resultados experimentales y predicción del modelo CFD utilizando el modelo cinético para baja irradiación, en función de la energía acumulada, para un día nublado. 211

Figura 4.63. Velocidades de reacción obtenidas en el RF-CPC, experimentales y predichas por el modelo CFD cuando el reactor opera con iluminación artificial y luz solar.....211

Figura 4.64. Comparación entre las velocidades de reacción experimentales y predichas por los modelos de los reactores RF-A, RF-T y RF-CPC. 212

Figura 4.65. Velocidades de reacción predichas por los modelos de los reactores RF-A, RF-T y RF-CPC para cada valor experimental. 213

LISTADO DE TABLAS

2. INTRODUCCIÓN

Tabla 2.1. Mecanismo de reacción de un semiconductor (SC) [11]. 77

3. METODOLOGÍA

Tabla 3.1. Influencia del número de celdas en el campo de radiación UV. 109

Tabla 3.2. UDF utilizada para el cálculo de la función de fase de Henyey-Greentein. 118

Tabla 3.3. UDF utilizada para el cálculo de la velocidad de reacción por medio de un modelo cinético intrínseco que considera de forma explícita la absorción de radiación. 119

Tabla 3.4. UDF utilizada para el simular la recirculación entre el fotorreactor y el tanque de almacenamiento: Captura de la concentración de salida. 120

Tabla 3.5. UDF utilizada para el simular la recirculación entre el fotorreactor y el tanque de almacenamiento: Cálculo de la concentración de entrada al reactor. 121

Tabla 3.2. Valores de emisión utilizados en RF-T 127

Tabla 3.3. Variación nodal de la radiación UV incidente en la ventana de captación del CPC para un valor de radiación promedio de 16,4 $W \cdot m^{-2}$. 130

Tabla 3.4. Características fluidodinámicas de los reactores utilizados. 132

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.1. Esquema de reacción propuesto para la oxidación fotocatalítica de metanol basado en la generación de radicales hidroxilo. 143

Tabla 4.2. Expresiones derivadas de la aproximación de micro estado-estacionario a las especies inestables participantes en el mecanismo de oxidación fotocatalítica de metanol. 144

Tabla 4.3. Parámetros cinéticos intrínsecos obtenidos en el RF-OD 148

Tabla 4.4. Configuraciones de LEDs utilizadas en el RF-T 170

Tabla 4.5. Resultados de la absorbancia de luz en el RF-CPC. 188

GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIATURAS

Acrónimos

AM	*Air mass*, Masa de aire
CB	C*onduction Band*, Banda de conducción
CFD	*Computational Fluid Dynamics*, Dinámica de fluidos computacional
DOM	*Discrete Ordinates Method*, Modelo de Ordenadas Discretas
LED	*Light Emmiting Diode*, Diodo emisor de luz
PTC	*Parabolic through collector,* Collector directo parabólico
RF-A	Reactor Fotocatalítico Anular
RF-CPC	Reactor Fotocatalítico Colector Parabólico Compuesto
RF-OD	Reactor Fotocatalítico Ópticamente Diferencial
RF-T	Reactor Fotocatalítico Tubular
ROS	*Reactive Oxygen Species*, Especies reactivas de oxígeno
RT	*Residence Time*, Tiempo de residencia (s)
RTD	*Residence Time Distribution,* Distribución de tiempos de residencia
RTE	*Radiative Transport Equation,* Ecuación de transferencia radiativa
ST	Tiempo espacial en el tanque depósito (s^{-1})
TAO	Tecnologías Avanzadas de Oxidación
VREA,e^a	*Volumétric rate of energy absorption,* Velocidad volumétrica de absorción de energía (W m^{-3})
NMRSE	*Normalized mean root square error*, Raíz del error cuadrático medio normalizado.
VB	*Valence Band,* Banda de Valencia
RAN	*Reynolds averaged number*, Número de Reynolds promediado
VRPA	*Volumetric rate of photon absorption,* Velocidad volumétrica de absorción de fotones (moles de fotones·$s^{-1}m^{-3}$)

Nomenclatura

a_V	Área superficial de catalizador por unidad de volumen (cm^{-1})
C_{cat}	Concentración catalizador (g·m^{-3})
D	Diámetro
$D_{i,m}$	Coeficiente de difusión de la especie i en la mezcla ($m^2 \cdot s^{-1}$)
e^a	Velocidad volumétrica de absorción de energía (W m^{-3})
E(t)	Función de distribución tiempos de residencia
E_g	Energía de banda prohibida
f	Coeficiente de fracción de dispersión hacia adelante, aproximación Delta de Eddington (adimensional)
$\vec{g}$	Aceleración gravitacional (m s^{-2})
g	Factor de asimetría de la función de fase Henyey-Greenstein (adimensional)
g’	Factor de asimetría de la función truncada de Delta de Eddington (adimensional)
G	Radiación incidente ($W \cdot m^{-2}$)

h	Constante de Planck ($J \cdot s^{-1}$)
I	Intensidad de radiación (Einstein $cm^{-2}\ s^{-1}\ sr^{-1}$)
J_i	Flujo difusivo de la especie i ($kg\ m^{-2}\ s^{-1}$)
k	Constante cinética (cm mol-1 s-1)
k	Energía cinética específica turbulenta del fluido ($J \cdot kg^{-1}$)
N_θ	Numero discretizaciones por octante ángulo polar
N_ϕ	Numero discretizaciones por octante ángulo azimutal
p	Función de fase de la dispersión Henyey-Greenstein (adimensional)
P	Presión ($N\ m^{-2}$)
Re	Número de Reynolds
R_i	Velocidad másica de producción/consumo de la especie i ($kg\ m^{-2}\ s^{-1}$)
Ri	Velocidad de producción/consumo de la especie i ($mol\ cm^{-3}\ s^{-1}$)
Sg	Area superficial específica de catalizador TiO_2 ($cm^2\ g^{-1}$)
t	Tiempo (s)
ν	Frecuencia (s^{-1})
$\overline{v}$	Vector velocidad ($m\ s^{-1}$)
V_R	Volumen reactor (L)
V_T	Volumen del tanque depósito (L)
Y_i	Fracción másica de la especie *i* en la mezcla (adimensional)
$y+$	Unidad de pared

Letras Griegas

α_1	Parámetro cinético ($Kmol\ W^{-1}\ s^{-1}$)
α_2	Parámetro cinético ($m^3\ W^{-1}$)
α	Parámetro cinético ($Kmol\ W^{-1}\ s^{-1}$)
β	Coeficiente de extinción (m^{-1})
Δt	Paso de tiempo (s)
ε	Tasa de disipación turbulenta ($J \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$)
Φ	Rendimiento cuántico primario promediado en longitud de onda.
κ	Coeficiente de absorción volumétrico (m^{-1})
λ	Longitud de onda (nm)
∇	Divergencia (m^{-1})
ρ	Densidad ($Kg\ m^{-3}$)
σ^2	Varianza estadística
σ	Coeficiente volumétrico de dispersión (m^{-1})
τ	Espesor óptico (adimensional)
$\overline{\overline{\tau}}$	Tensor de tensiones ($N\ m^{-2}$)
μ	Viscosidad ($kg \cdot m^{-3}$)
μ_t	Viscosidad tubulenta ($kg \cdot m \cdot s^{-1}$)
Ω	Ángulo sólido de propagación de la radiación en la dirección $\underline{\Omega}$ (sr)
$\underline{\Omega}$	Vector unidad en la dirección de propagación de la radiación.

Subíndices

HCHO	Relativo al formaldehido
i	Relativo a la especie i en la mezcla
i_out	Relativo a la especie i en la salida del reactor
i_in	Relativo a la especie i en la entrada del reactor
VR	Relativo al volumen del reactor
VR	Relativo al volume del tanque depósito
λ	Indica dependencia con la longitude de onda
$\underline{\Omega}$	Indica dependencia direccional

Superíndices

s	Relativo a la velocidad de reacción por unidad de área superficial

Símbolos Especiales

-	Indica una magnitud vectorial
<>	Indica un valor promediado

APÉNDICE A: ESPECIFICACIONES LÁMPARA PHILIPS

Luz Negra TL Mini

TL 6W BLB 1FM/10X25CC

Esta lámpara TL en miniatura (diámetro del tubo: 16 mm) consta de un cristal de retroiluminación azul (azul oscuro) que transmite una radiación UV-A, aunque con solamente un mínimo de luz visible. Es la solución perfecta para la rápida detección de materiales que reflejan luz ultravioleta. Se utiliza especialmente en ensayos, inspecciones y análisis de diversos sectores, como la criminología, la filatelia y la medicina. Además, se aplica a la creación de efectos especiales en el sector del entretenimiento, como discotecas y clubes nocturnos.

Datos del producto

Información general	
Base de casquillo	G5 [G5]
Forma de la bombilla	T5 [16 mm (T5)]
Fallos vida útil hasta 50% (nom.)	8000 h

Datos técnicos de la luz	
Código de color	108 [08 cristal sin plomo]
Designación de color	Retroiluminación azul
LLMF 2000h nominal, horiz.	20 %
LLMF 6000h nominal, horiz.	30 %

Operativos y eléctricos	
Power (Rated) (Nom)	6.0 W
Corriente de lámpara (nom.)	0.170 A
Voltaje (nom.)	42 V

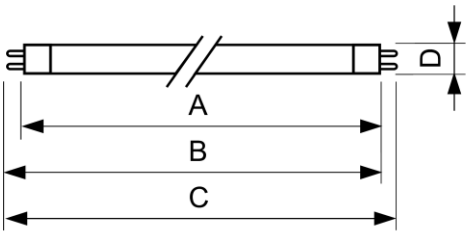
UV	
UV-B/UV-A (IEC)	0.25 %

Datos de producto	
Código de producto completo	871150095098727
Nombre de producto del pedido	TL 6W BLB 1FM/10X25CC
EAN/UPC - Producto	8711500950987
Código de pedido	95098727
Cantidad por paquete	1
Numerador - Paquetes por caja exterior	250
N.º de material (12NC)	928000510803
Peso neto (pieza)	24.700 g

Datasheet, 2017, Enero 24

Datos sujetos a cambios

Plano de dimensiones



TL 6W/108

Product	D	A	B	B	C
TL 6W BLB 1FM/10X25CC	16 mm	212.1 mm	219.2 mm	216.8 mm	226.3 mm

Especificaciones

Información general

Base de casquillo	G5 [G5]	**Fallos vida útil hasta 50% (nom.)**	8000 h
Forma de la bombilla	T5 [16 mm (T5)]		

Datos técnicos de la luz

Código de color	108 [08 cristal sin plomo]	**LLMF 2000h nominal, horiz.**	20 %
Designación de color	Retroiluminación azul	**LLMF 6000h nominal, horiz.**	30 %

Operativos y eléctricos

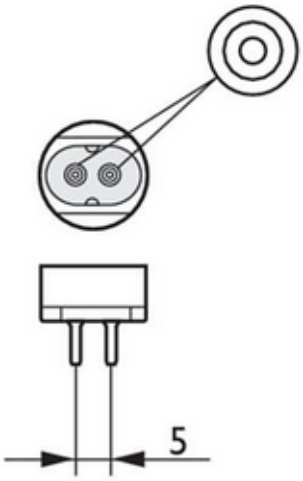
Power (Rated) (Nom)	6.0 W	**Voltaje (nom.)**	42 V
Corriente de lámpara (nom.)	0.170 A		

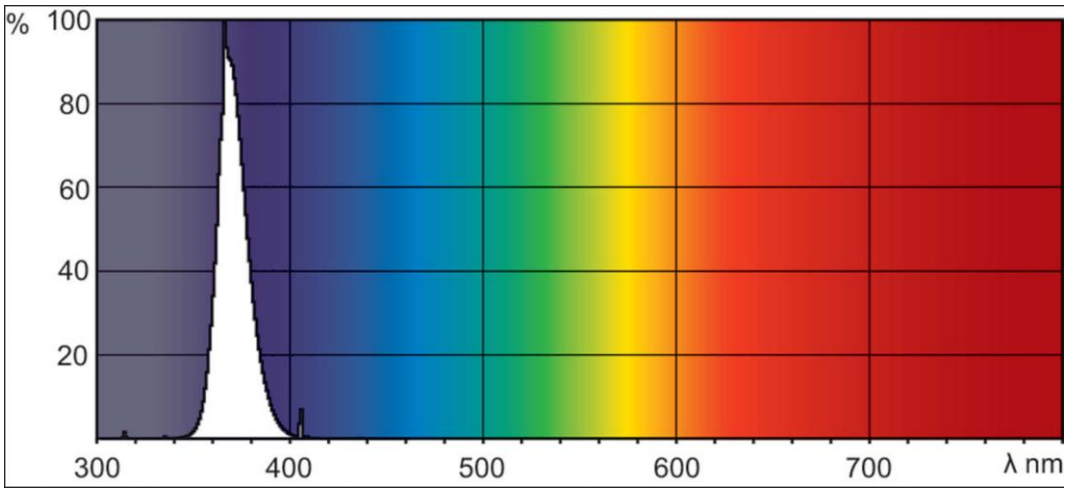
UV

UV-B/UV-A (IEC)	0.25 %		

Datos de producto

Código de producto completo	871150095098727	**Cantidad por paquete**	1
Nombre de producto del pedido	TL 6W BLB 1FM/10X25CC	**Numerador - Paquetes por caja exterior**	250
EAN/UPC - Producto	8711500950987	**N.º de material (12NC)**	928000510803
Código de pedido	95098727	**Peso neto (pieza)**	24.700 g


5


%
100
80
60
40
20
300
400
500
600
700
λ nm

APÉNDICE B: ESPECIFICACIONES DISPOSITIVOS LEDS

LED ENGIN
BRIGHT LIGHT. TINY PACKAGE.

High Efficacy
365nm UV LED Emitter

LZ1-00U600

Key Features

- High Efficacy 365nm 3W UV LED
- Ultra-small foot print – 4.4mm x 4.4mm
- Surface mount ceramic package with integrated glass lens
- Very low Thermal Resistance (4.2°C/W)
- Very high Radiant Flux density
- Electrically neutral thermal path
- JEDEC Level 1 for Moisture Sensitivity Level
- Lead (Pb) free and RoHS compliant
- Reflow solderable (up to 6 cycles)
- Emitter available on Standard or Miniature MCPCB (optional)

Typical Applications

- Curing
- Sterilization
- Medical
- Currency Verification
- Fluorescence Microscopy
- Inspection of dyes, rodent and animal contamination
- Leak detection
- Forensics

Description

The LZ1-00U600 UV LED emitter provides superior radiometric power in the wavelength range specifically required for applications like curing, sterilization, currency verification, and various medical applications. With a 4.4mm x 4.4mm ultra-small footprint, this package provides exceptional optical power density. The patented design has unparalleled thermal and optical performance. The high quality materials used in the package are chosen to optimize light output, have excellent UV resistance, and minimize stresses which results in monumental reliability and radiant flux maintenance.

COPYRIGHT © 2013 LED ENGIN. ALL RIGHTS RESERVED.

LZ1-00U600 (5.4-06/14/13)

LED Engin | 651 River Oaks Parkway | San Jose, CA 95134 USA | **ph** +1 408 922 7200 | **fax** +1 408 922 0158 | **em** sales@ledengin.com | www.ledengin.com

LED ENGIN

Radiant Flux Bins

Table 1:

Bin Code	Minimum Radiant Flux (Φ) @ I_F = 700mA[1,2] (mW)	Maximum Radiant Flux (Φ) @ I_F = 700mA[1,2] (mW)
E	210	262
F	262	328
G	328	410
H	410	512

Notes for Table 1:
1. Radiant flux performance guaranteed within published operating conditions. LED Engin maintains a tolerance of ± 10% on flux measurements.
2. Future products will have even higher levels of radiant flux performance. Contact LED Engin Sales for updated information.

Peak Wavelength Bins

Table 2:

Bin Code	Minimum Peak Wavelength (λ_P) @ I_F = 700mA[1] (nm)	Maximum Peak Wavelength (λ_P) @ I_F = 700mA[1] (nm)
U0	365	370
U1	370	375

Notes for Table 2:
1. LED Engin maintains a tolerance of ± 2.0nm on peak wavelength measurements.

Forward Voltage Bins

Table 3:

Bin Code	Minimum Forward Voltage (V_F) @ I_F = 700mA[1] (V)	Maximum Forward Voltage (V_F) @ I_F = 700mA[1] (V)
0	3.68	4.88

Notes for Table 3:
1. LED Engin maintains a tolerance of ± 0.04V for forward voltage measurements.

COPYRIGHT © 2013 LED ENGIN. ALL RIGHTS RESERVED.

LED ENGIN

Absolute Maximum Ratings

Table 4:

Parameter	Symbol	Value	Unit
DC Forward Current at Tjmax=100°C[1]	I_F	700	mA
Peak Pulsed Forward Current[2]	I_{FP}	850	mA
Reverse Voltage	V_R	See Note 3	V
Storage Temperature	T_{stg}	-40 ~ +150	°C
Junction Temperature	T_J	100	°C
Soldering Temperature[4]	T_{sol}	180	°C
Allowable Reflow Cycles		6	
ESD Sensitivity[5]		> 2,000 V HBM Class 2 JESD22-A114-D	

Notes for Table 4:
1. Maximum DC forward current is determined by the overall thermal resistance and ambient temperature. Follow the curves in Figure 10 for current derating.
2. Pulse forward current conditions: Pulse Width ≤ 10msec and Duty Cycle ≤ 10%.
3. LEDs are not designed to be reverse biased.
4. Use low temperature solders. LED Engin recommends 58Bi-42Sn (wt.%) Solder. See Reflow Soldering Profile Figure 3.
5. LED Engin recommends taking reasonable precautions towards possible ESD damages and handling the LZ1-00U600 in an electrostatic protected area (EPA). An EPA may be adequately protected by ESD controls as outlined in ANSI/ESD S6.1.

Optical Characteristics @ T_C = 25°C

Table 5:

Parameter	Symbol	Typical	Unit
Radiant Flux (@ I_F = 700mA)	Φ	320	mW
Peak Wavelength[1]	λ_P	365	nm
Viewing Angle[2]	$2\Theta_{1/2}$	85	Degrees
Total Included Angle[3]	$\Theta_{0.9V}$	100	Degrees

Notes for Table 5:
1. When operating the UV LED, observe IEC 60825-1 class 3B rating. Avoid exposure to the beam.
2. Viewing Angle is the off axis angle from emitter centerline where the radiometric power is ½ of the peak value.
3. Total Included Angle is the total angle that includes 90% of the total radiant flux.

Electrical Characteristics @ T_C = 25°C

Table 6:

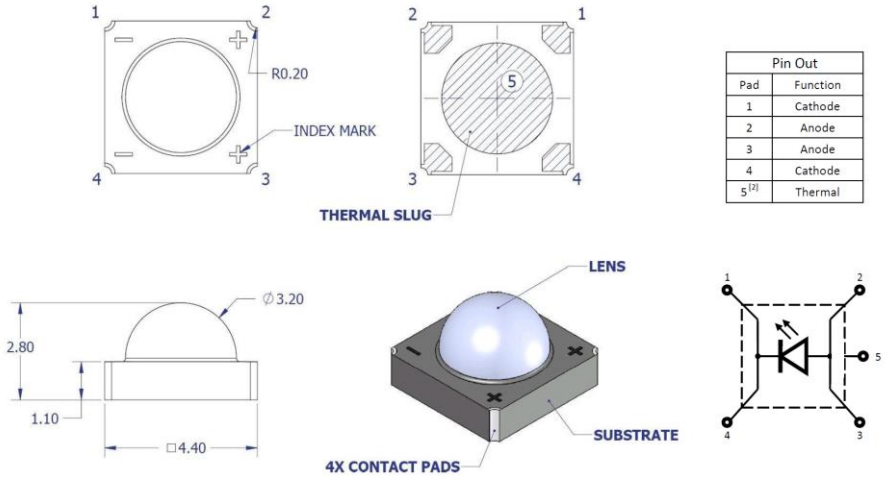
Parameter	Symbol	Typical	Unit
Forward Voltage (@ I_F = 700mA)	V_F	4.1	V
Temperature Coefficient of Forward Voltage	$\Delta V_F/\Delta T_J$	-3.7	mV/°C
Thermal Resistance (Junction to Case)	$R\Theta_{J-C}$	4.2	°C/W

COPYRIGHT © 2013 LED ENGIN. ALL RIGHTS RESERVED.

LED Engin | 651 River Oaks Parkway | San Jose, CA 95134 USA | **ph** +1 408 922 7200 | **fax** +1 408 922 0158 | **em** sales@ledengin.com | www.ledengin.com

LED ENGIN

Mechanical Dimensions (mm)



Pin Out	
Pad	Function
1	Cathode
2	Anode
3	Anode
4	Cathode
5 [2]	Thermal

Figure 1: Package outline drawing.

Notes for Figure 1:
1. Unless otherwise noted, the tolerance = ± 0.20 mm.

Recommended Solder Pad Layout (mm)

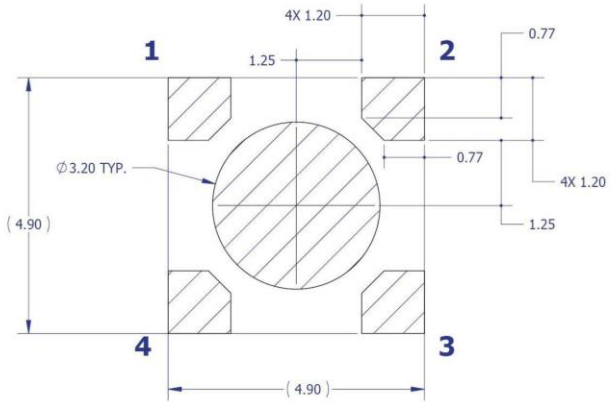


Figure 2: Recommended solder mask opening (hatched area) for anode, cathode, and thermal pad.

Note for Figure 2:
1. Unless otherwise noted, the tolerance = ± 0.20 mm.

COPYRIGHT © 2013 LED ENGIN. ALL RIGHTS RESERVED.

LED ENGIN

Reflow Soldering Profile

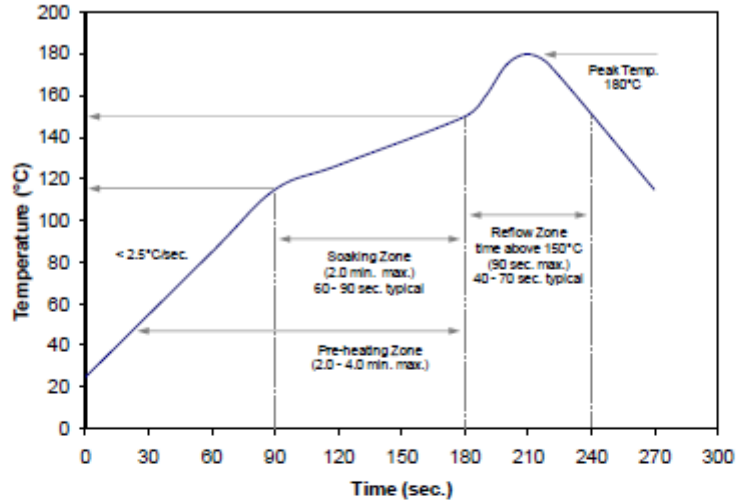


Figure 3: Reflow soldering profile for low temperature lead free soldering.

Notes for Figure 3:
1. Solder profile for low temperature solder. LED Engin recommends 58Bi-42Sn (wt.%) Solder for the LZ1-00U600.

Typical Radiation Pattern

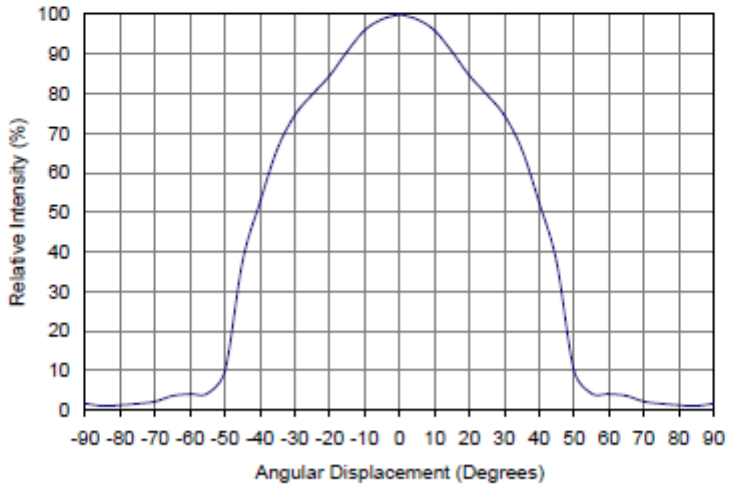


Figure 4: Typical representative spatial radiation pattern.

COPYRIGHT © 2013 LED ENGIN. ALL RIGHTS RESERVED.

LED ENGIN

Reflow Soldering Profile

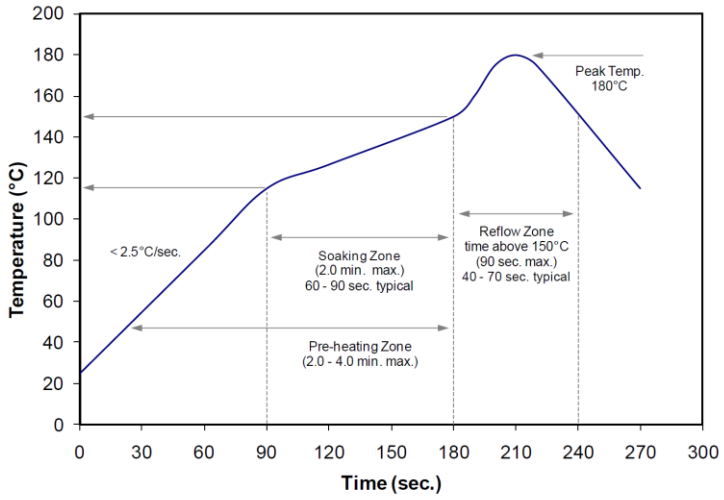


Figure 3: Reflow soldering profile for low temperature lead free soldering.

Notes for Figure 3:
1. Solder profile for low temperature solder. LED Engin recommends 58Bi-42Sn (wt.%) Solder for the LZ1-00U600.

Typical Radiation Pattern

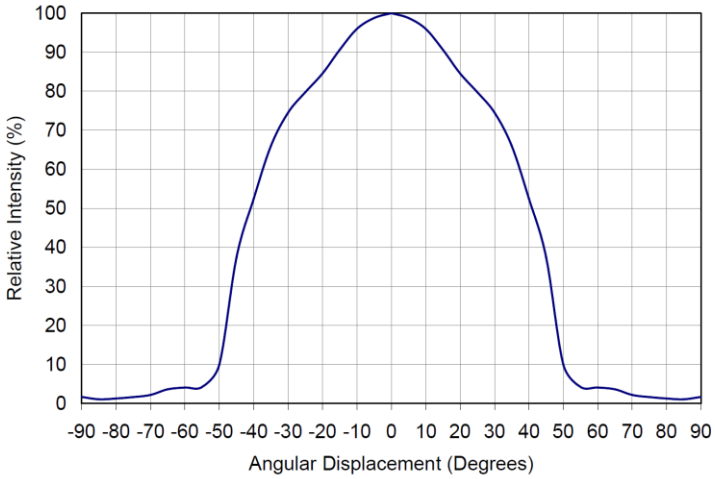


Figure 4: Typical representative spatial radiation pattern.

COPYRIGHT © 2013 LED ENGIN. ALL RIGHTS RESERVED.

LED ENGIN

Typical Relative Spectral Power Distribution

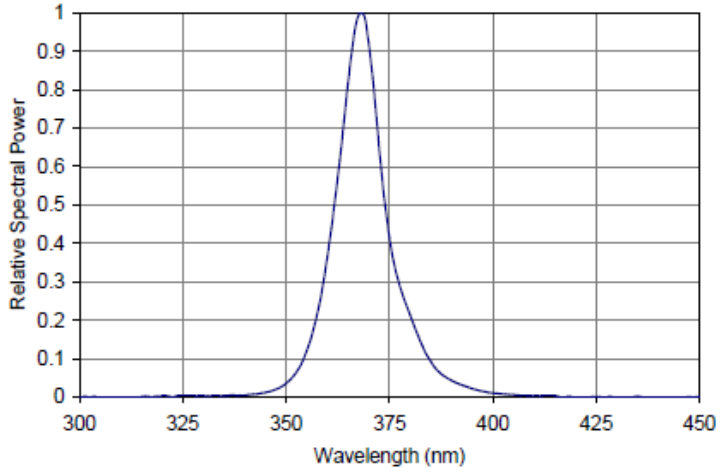


Figure 5: Typical relative spectral power vs. wavelength @ T_C = 25°C.

Typical Peak Wavelength Shift over Temperature

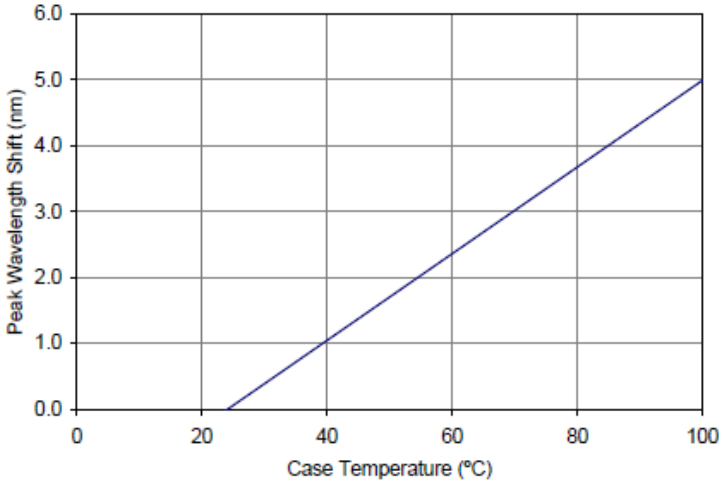


Figure 6: Typical peak wavelength shift vs. case temperature.

COPYRIGHT © 2013 LED ENGIN. ALL RIGHTS RESERVED.

LED ENGIN

Typical Normalized Radiant Flux

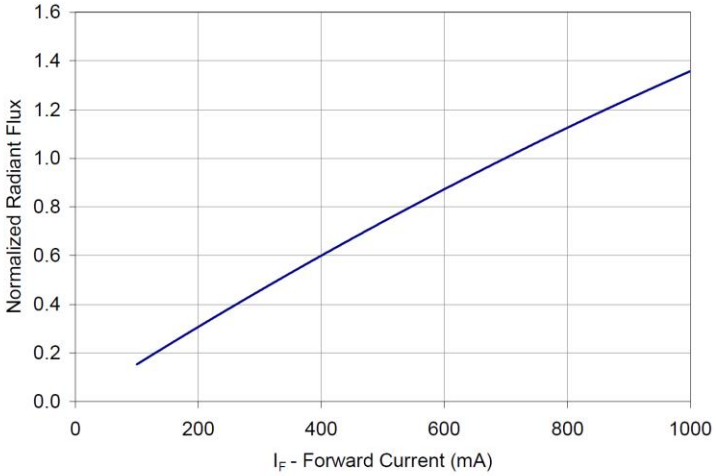


Figure 7: Typical normalized radiant flux vs. forward current @ T_C = 25°C.

Typical Normalized Radiant Flux over Temperature

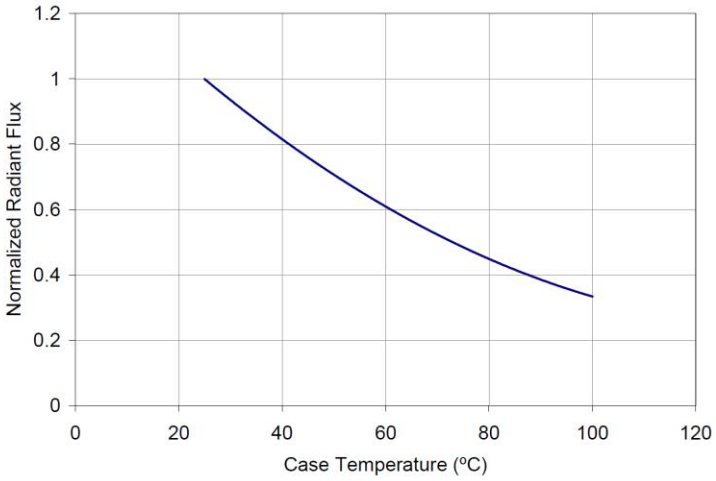


Figure 8: Typical normalized radiant flux vs. case temperature.

COPYRIGHT © 2013 LED ENGIN. ALL RIGHTS RESERVED.

APÉNDICE C: ESPECIFICACIONES LÁMPARA XENÓN

Over the past 40 years, reliability and lamp life have been constantly improved by continuous development of lamp components and manufacturing procedures. Today, a product range is available from 75 to 12,000 W divided into many wattage levels and types.

General description of XBO® lamps

XBO® lamps belong to the family of discharge lamps. In these lamps, light is generated by a discharge arc burning freely in pure xenon gas between two electrodes. The length of the arc is the same as the distance between the two electrodes and is only a few millimeters, even at high power levels of several kilowatts. This means that the lamps come very close to the ideal of a point source of light.

The pressure in the discharge vessel is some tens of bars in operation, in order both to achieve the high spatial level of light concentration desired and to obtain a still acceptable operating voltage for the lamp. Operating voltages are mostly in the order of 20–30 V, with extreme values between 15 and 60 V. At the wattages usually used, this makes these lamps extremely high-current lamps, currents of up to 200 A being advisable and necessary. The current must be provided in the form of well-smoothed direct current by the power supply unit.

One of the main photometric advantages of XBO® lamps, besides their above-mentioned high brilliance due to being point sources of light, is the daylight quality of the light generated. At 6,200 K on average, not only do they very closely approach the color temperature of the sun; the color rendering index – the degree to which body colors are reproduced "naturally" – is only a few points under the ideal value of 100, and this color quality cannot be changed or affected, and is always the same, irrespective of lamp type, wattage, lamp life and whether or not dimming is used.

A number of applications also make use of the fact that the lamps can be reignited at any state of cooling, and that when started from cold, the full light output is available almost immediately.

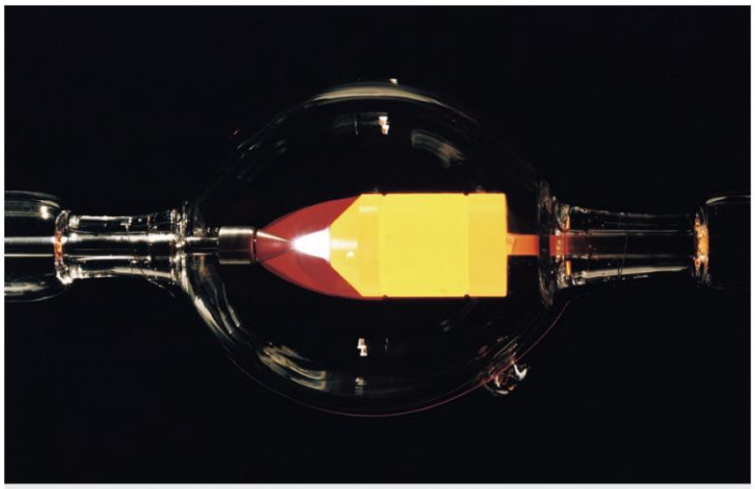


Fig. 2 XBO® lamp in operation.

Lamp design

Terminology

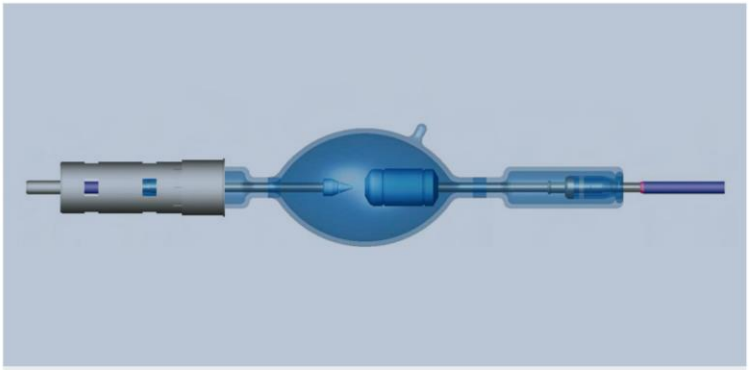


Fig. 3 Schematic sketch of an XBO® lamp showing its main components.

XBO® lamps are double-ended discharge lamps. Fig. 3 is a schematic drawing showing the main components:

The **quartz glass lamp bulb** is the discharge vessel containing the **electrode system** and is filled with xenon gas. The bulge extends outwards into the **lamp shafts** or **lamp necks**.

The lamp's "nose", through which it is filled during manufacture, is called the **exhaust tube** or **exhaust tube tip**. It is located either on the bulb or on one of the lamp necks.

The discharge arc burns between the two **electrodes** that project into the discharge vessel. The electrodes are opposed with a short gap between them, the **electrode gap**. In operation, the electrode gap becomes the **arc length**. The smaller electrode is the **cathode**, the larger the **anode**.

In most types of lamp, the electrodes are mounted on electrode rods.

Both electrodes are **hermetically sealed** into the discharge vessel.

The **bases** are used to make the external electrical connection and to hold the lamp mechanically. One is the cathode base (negative pole), the other the anode base (positive pole).

The **ignition wire** passes round the outside of the bulb; depending on the type of lamp, it either goes from neck to neck or from neck to neck to a base.

Bulb

XBO® lamp bulbs are always made of quartz glass. Only quartz glass can withstand the high mechanical load caused by the operating pressure of some tens of bars and the thermal load at surface temperatures of over 700 °C.

Depending on type and application, a more oval or more round cross section is chosen. The quartz wall is a few millimeters thick. Only the best types of quartz free of striae and bubbles are used in order to give the arc the best possible imaging quality.

The bulk of the quartz glass is generally doped or coated, invisibly to the human eye, to absorb undesirable UV radiation. These lamps have the letters "OFR" added to their lamp designation. XBO® lamps with bulbs made of pure quartz glass generate ozone in air during operation; this is detrimental to health at high concentrations and if inhaled over long periods.

Electrodes

The electrodes in XBO® lamps are always made of tungsten.
The smaller electrode, the **cathode**, supplies the current, i. e. the electrons. The best material for performing this task is doped tungsten. The geometry of the cathode with its relatively sharp tip and (in some types) its heat reflective groove also facilitates the emission of electrons. This shape also lends itself to the formation of a stable and sharply delimited arc base, which is necessary for a high concentration of generated light immediately in front of the cathode tip and for good spatial stability of the arc root.

The **anode** receives the electrons emitted by the cathode. They penetrate the anode at high speed and come to a halt there. The dissipated energy is converted to heat. This heat must be dissipated, and is mostly radiated away. The anode is large and bulky to keep its temperature as low as possible in the interests of long lamp life. The surface is often treated to improve its infrared radiation characteristics; to the human eye it appears either highly polished or pasted grey.

Besides its shape, the other crucial factors that determine how long the anode can withstand the bombardment of electrons are the composition and structure of the material. Whereas in the past, pure, very high density tungsten was used, today doping and strictly controlled thermal and mechanical processing give the metal an internal structure that produces substantially better anode characteristics. The crucial factor is always how long the front face of the anode keeps its shape. The process of attrition is also markedly affected by the special conditions under which a lamp is operated.

By special production processes, OSRAM is able to optimize the W materials for their special applications. Continued improvements of these materials allow continued extension of lamp life and efficiency.

Seal

The seal, of which every XBO® lamp has two, makes the gastight connection for the electric current between the outside world and the inside of the lamp.

As is usual for metals, tungsten has a relatively high thermal expansion coefficient. Quartz glass by contrast hardly expands at all when heated. For this reason, a tungsten rod – the anode rod for example – cannot be embedded in quartz glass, as the tungsten metal would break the quartz glass when it heated up; so certain processes have to be employed to create a seal between glass and metal.

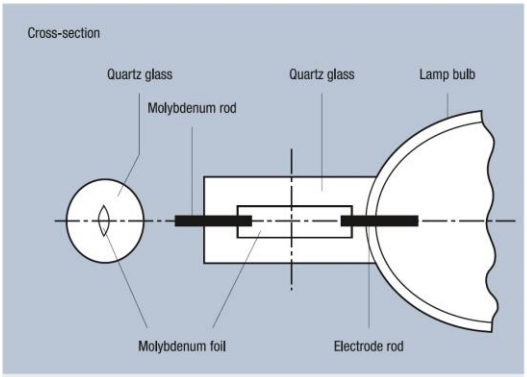


Fig. 4 Schematic sketch of a foil seal.

Photometric characteristics

Luminous flux and luminous efficacy

At typical average wattage levels, about 80 % of the electrical energy put into XBO® lamps is converted into radiation. The rest is lost through heat conduction and convection. Only about 60 % of the energy used is radiated by the electric arc, and most of this is in the invisible near infrared region. The remaining 20 % of the radiation originates from the electrodes (chiefly the anode) and from the bulb which does reach a temperature of about 700 °C.

Referred to visible light, the **luminous efficacy** of the above example is about 30 lm/W and is thus comparable with maximum-load short-life tungsten-halogen lamps. The lower the wattage of an XBO® lamp, or more correctly the lower the lamp voltage, the worse is the luminous efficacy and vice versa. It ranges from only 15 lm/W to 50 lm/W. Lamps with a shorter electrode gap also generally have a lower luminous efficacy.

If the electric current applied to a given lamp is increased, the **luminous flux** increases approximately, proportionately to the lamp current, to the power of 1.5. This improvement in efficiency results from the simultaneous increase in lamp voltage which produces a higher wattage, higher temperature and higher pressure.

Brilliance

For most applications, probably the most important characteristic of XBO® lamps is their **brilliance**. Because the arc in these direct current lamps is geometrically highly compressed, a short distance in front of the cathode (for which the shape of the cathode, its heat balance and the electromagnetodynamic forces in the arc field are responsible), a marked area of maximum brilliance occurs there; this drops off rapidly towards the anode (see Fig. 7).

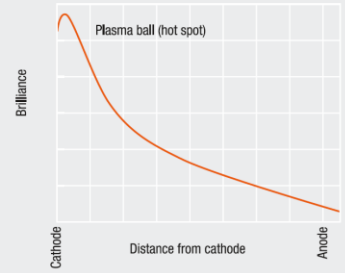


Fig. 7 Brilliance distribution in the arc along the lamp axis.

In the vertical burning position, **brilliance distribution** in the arc is strictly rotationally symmetrical. In horizontal operation, the arc is deflected slightly upwards by the convection in the xenon gas. The amount of deflection is proportional to the electrode gap and inversely proportional to the current.

In order to rate the brilliance of a given lamp in figures, an **average brilliance** is defined (see Fig. 8).

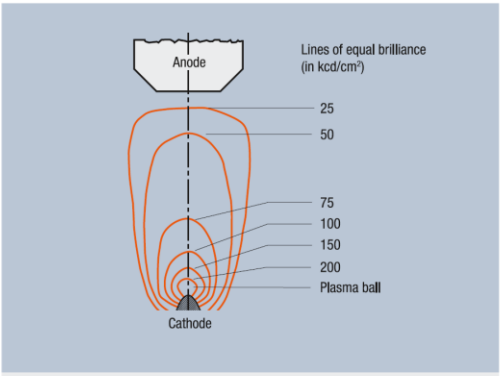


Fig. 8 Brilliance distribution in the arc of an XBO® lamp.

The rules for measuring this are as follows: A small area about 0.02 mm wide over the entire length of the arc along the lamp axis is masked out and its average brilliance determined. This defines the **axial brilliance**. The measured area (the gap) is then moved to both sides of the axis until a value half that of the axial brilliance is measured. This is the average brilliance of the arc. The **luminous area** is obtained from the arc length and the fall in axial brilliance to half its value.

Typical XBO® lamps achieve average brilliance values about half that of the surface of the sun. Sophisticated lamps for special applications with a particularly small electrode gap can exceed the sun's brilliance by a factor of 3 or 4.

The table in Fig. 9 compares the brilliance of some natural and artificial light sources.

Light source	**Brilliance** (cd/cm²)
Natural	
Midday sun	100,000 to 150,000
Full moon	0.25 to 0.35
Clear sky	0.3 to 0.7
Cloudy sky	0.01 to 0.1
Artificial	
Short-arc xenon lamp	20,000 to 500,000
Carbon arc lamp	20,000 to 180,000
Clear incandescent lamp	200 to 5000
Clear high-pressure sodium vapor lamp	300 to 550
Fluorescent lamp	0.3 to 2

Fig. 9 Brilliance of selected natural and artificial light sources.

Spectrum and color properties

Besides their high brilliance, it is their spectral color properties that make XBO® lamps attractive for a number of applications. In the visible region between 380 and 780 nm, the **xenon lamp spectrum** very closely follows the spectral curve of a 6,200 K black body radiator (see Fig. 11). It is thus pure white like the midday sun.

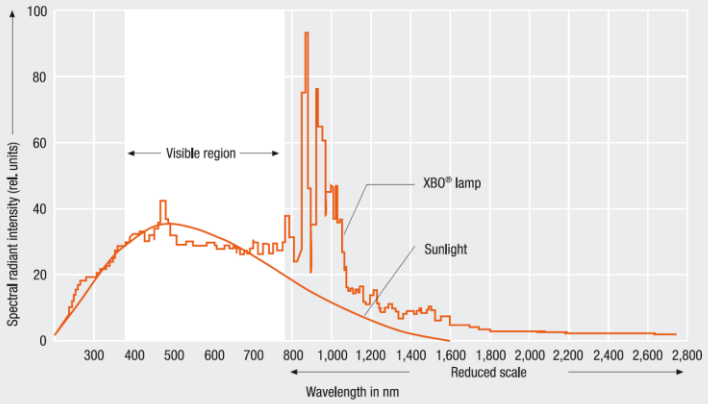


Fig. 11 Spectral distribution of radiant intensity of a typical XBO® lamp and a 6,200 K black body radiator.

About 6 % of the electric power consumed is emitted in the form of **UV radiation** below 380 nm. The spectrum ends at about 170 nm because it starts to be absorbed by standard quartz glass. Synthetic Suprasil quartz glass, which is especially low in impurities, allows utilization of the arc radiation down to about 155 nm, which decays more or less exponentially towards the shorter wavelengths. Lamps with doped or coated quartz glass are used for all applications in which UV radiation is a nuisance. These can effectively suppress the region below about 240 nm, with the result that no ozone (O_3) is generated during operation in air (and hence in oxygen). The development of **"ozone-free"** lamps has above all meant substantially reduced expenditure on ventilating cramped film projection booths. Fig. 12 shows the spectral transmission of UV by different types of quartz glass.

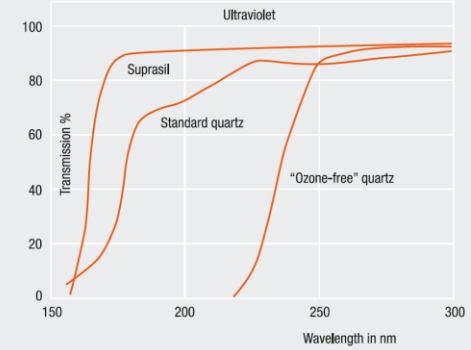


Fig. 12 Spectral transmission of different types of quartz glass in the UV region.