



**“Modelamiento y caracterización de un reactor
electroquímico de flujo FM01-LC con
electrodos tridimensionales estructurados”**

Tesis que presenta el I.Q. Fernando Felipe Rivera Iturbe
para obtener el grado de Doctor en Ciencias
(Química)

Lugar de realización: Área de Electroquímica de la Universidad Autónoma
Metropolitana-Iztapalapa.

Asesor: Dr. Ignacio González Martínez

INDICE

RESUMEN	I
ABSTRACT	Iv
PUBLICACIONES	Vi
NOMENCLATURA	Viii
Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Aplicaciones de reactores electroquímicos a nivel industrial	1
1.1.1 Problemática de la generación y almacenamiento de energía	1
1.1.2 Importancia del diseño de reactores electroquímicos en las celdas de almacenamiento de energía.	4
1.2 Problemática de la contaminación ambiental de los cuerpos de agua.	6
1.2.1 Importancia del diseño del reactor electroquímico en el tratamiento de efluentes contaminados.	8
1.3 Planteamiento de modelos físico-matemáticos, en la descripción de reactores electroquímicos para diversas aplicaciones.	10
Capítulo 2: Fenómenos de transporte en el reactor electroquímico FM01-LC y su modelado.	12
2.1. La interfase metal-solución y la cinética electródica	12
2.1.1 Doble capa eléctrica	13
2.1.2 Cinética de reacción electroquímica	16
	19
2.2. Fenómenos de transporte involucrados en reactores electroquímicos.	21
2.3. Hidráulica en reactores electroquímicos (caracterización de los fenómenos de retromezclado en el reactor electroquímico).	23
2.4. Fenómenos de transporte de masa.	32
2.4.1 Transporte de masa en la superficie del electrodo	23
2.4.2 Fenómenos de transporte en la zona de reacción o fase fluida del electrodo	26
2.5 Distribución de potencial	36
2.6 Modelado de reactores electroquímicos de Flujo	37
2.6.1 Antecedentes de la descripción y modelado de fenómenos de transporte en celdas de flujo	40
2.6.2 El reactor FM01-LC escala de laboratorio	40
2.6.3 Modo de operación en batch con recirculación	42

Capítulo 3: Caracterización experimental de la hidráulica en el reactor FM01-LC (Obtención del parámetro D_{ax})	53
3.1 Caracterización del patrón de flujo en los reactores FM01-LC	54
	55
3.2 Modelos diferenciales en el análisis de curvas de distribución de tiempos de residencia experimentales.	
3.2.1 Modelo de dispersión axial para la determinación del D_{ax}	56
3.2.2 Modelo de flujo piston disperso (MDAR)	58
3.2.3. Solución numérica de los modelos que describen la distribución de tiempos de residencia	59
3.3 Configuraciones experimentales utilizadas en el reactor FM01-LC	60
3.4 Estudio de la hidráulica en el sistema FM01-LC (Obtención experimental de las curvas de distribución de tiempos de residencia, DTR y del coeficiente de dispersión axial D_{ax})	62
3.4.1 Obtención de los parámetros de hidráulicos en el reactor FM01, utilizando las configuraciones de canal de 5 y 10 mallas: Obtención de las curvas de distribución de tiempos de residencia.	63
3.4.2 Ajuste de los parámetros empleados en los modelos AMD y MDAR	64
3.5 Resultados del análisis de las DTR utilizando las configuraciones de canal de 5 y 10 mallas en el reactor electroquímico FM01-LC.	66
3.5.1 Resultados de las curvas DTR obtenidas experimentalmente y su comparación con el modelo ADM	66
3.5.2 Resultados de los ajustes con el modelo MDAR configuraciones de 5 y 10 mallas.	71
Capítulo 4: Obtención de los coeficientes de transporte de masa (K_m) en el reactor FM01, utilizando configuraciones de 5 y 10 mallas: Correlación tipo $Sh=aRe^bSc^{0.33}$.	76
4.1 Estimación del área electroactiva del electrocatalizador platinizado.	76

4.1.1 Metodología y Resultados de estimación de área electroactiva.	77
4.2 Determinación del coeficiente volumétrico de transporte de masa K_m.	80
4.2.1 Metodología experimental	80
4.2.2 Resultados de la obtención de las curvas I-E y obtención de los coeficientes de transporte de masa	82
Capítulo 5. Obtención, a partir del modelo <i>dispersión-reacción-CST</i> propuesto, de los perfiles de concentración y caída de potencial en un reactor FM01-LC, trabajando en modo batch con recirculación.	91
5.1 Adimensionalización del modelo de dispersión-reacción-CST.	92
5.2 Aplicación del modelo de dispersión-reacción-CST a la descripción de un reactor FM01-LC.	97
5.3 Validación experimental del modelo de dispersión-reacción-CST, utilizando un sistema de electrooxidación $2TU - 2e^- \rightarrow DSFA^{2+}$.	100
5.3.1 Metodología experimental para llevar a cabo la electrólisis de Tiourea (TU) para formar Disulfuro de Formamidina (DSFA).	101
5.4 Comparación de los resultados experimentales (valores de concentración y de distribución de potencial) con los obtenidos por el modelo de dispersión-reacción-CST.	103
5.4.1 Validación de las mediciones de concentración como función del tiempo.	103
5.4.2 Validación con las mediciones de distribución de potencial como función de la coordenada axial en el reactor electroquímico.	105
Conclusiones Generales	109

Perspectivas	112
Referencias	113
Anexo 1	

“Modelamiento y caracterización de un reactor electroquímico de flujo FM01-LC con electrodos tridimensionales estructurados”

Tesis que presenta el I.Q. Fernando Felipe Rivera Iturbe para obtener el grado de Doctor en Ciencias

RESUMEN

La implementación de procesos electroquímicos para su aplicación a nivel industrial, requiere el diseño eficiente del dispositivo central: el reactor electroquímico. El diseño de estos dispositivos, se ha llevado a cabo, recurriendo a dos estrategias: una, que utiliza ecuaciones fundamentales, y la otra, que utiliza la caracterización experimental, generando números adimensionales. La resolución de las ecuaciones fundamentales está limitada por diversos factores, entre los que se encuentran, el tipo de proceso, las geometrías de los electrodos, la validez de modelos fundamentales, en las diferentes condiciones de flujo, entre otros. Debido a estos factores, el requerimiento matemático y computacional, para la resolución de ecuaciones fundamentales limita el uso de estas metodologías para la descripción de reactores electroquímicos complejos. Por otro lado, el uso de metodologías experimentales, limita el conocimiento físico de los sistemas electroquímicos y, considera sólo comportamientos globales del fluido y del transporte de masa.

Es por ello que en este trabajo, se propone un modelo teórico-paramétrico que describe los fenómenos de dispersión-reacción en el conjunto que representa el reactor electroquímico, la interfase electrificada y la fase fluida. Este modelo fue obtenido a partir de los balances de material en ambos componentes del reactor, así como el balance de carga en la fase fluida. Este modelo fue planteado con el propósito de describir el funcionamiento de un reactor electroquímico, FM01-LC, comúnmente utilizado en diferentes procesos electroquímicos, operando en modo batch con recirculación. Este modelo fue propuesto a partir del análisis de los fenómenos físicos que intervienen en la descripción del reactor electroquímico, y

del análisis de la validez de algunas simplificaciones implicadas en la resolución de las ecuaciones fundamentales de fenómenos de transporte. Además, dicho modelo, es complementado con parámetros experimentales (coeficiente de dispersión axial D_{ax} y coeficiente de transferencia de masa K_m) que son medidos en el mismo reactor FM01-LC.

Debido a que los parámetros deben ser obtenidos a partir de la operación del reactor electroquímico, en este trabajo también se presenta un estudio de caracterización experimental, del transporte de masa y de la hidráulica. Este estudio consistió en realizar un análisis de la distribución de fluido dentro del reactor, mediante la obtención de la distribución de tiempos de residencia, utilizando dos diferentes modelos teóricos (modelo de dispersión axial, ADM y modelo de dispersión general MDAR). En paralelo, se llevó a cabo la obtención de correlaciones de transporte de masa para la determinación del parámetro K_m utilizando mediciones de corriente límite mediante la utilización de un sistema electroquímico modelo (reducción de ferricianuro en ferrocianuro $[Fe(CN)_6]^{-3} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-4}$).

Los parámetros experimentales son considerados en las ecuaciones propuestas para el transporte de masa, para dar paso a la resolución numérica del modelo teórico-paramétrico. De esta manera es posible describir el efecto que tiene, en el desempeño del reactor electroquímico FM01-LC, el uso de distintas configuraciones de canal y de distintas condiciones de operación. Finalmente este modelo se resuelve para la formación de disulfuro de formamidina (DSFA) a partir de la electrooxidación de Tiourea, en un reactor con un canal anódico conteniendo electrodos tridimensionales estructurados.

El modelo que acopla los fenómenos de dispersión de fluido, las expresiones de reacción electroquímica, el balance de carga en el la fase fluida y el balance de materia en el tanque de recirculación (CST) describe adecuadamente, la formación del DSFA y la distribución del potencial eléctrico a través de canal anódico durante el tiempo de electrólisis, en un intervalo de Reynolds de

$90.4 < Re < 180.4$ (correspondiente a una velocidad media de entre 0.007 y 0.014 m s^{-1}). En el caso del decaimiento de concentración, el modelo propuesto describe el comportamiento experimental con un error menor al 5% entre las predicciones y dichos datos experimentales. En lo que respecta a los datos de distribución de potencial en la fase fluida, las predicciones hechas con el modelo describen adecuadamente los datos experimentales obtenidos. Estas buenas aproximaciones entre los datos experimentales y el modelo de dispersión de fluido, las expresiones de reacción electroquímica, el balance de carga en la fase fluida y el balance de materia en el tanque de recirculación (CST), se encuentran asociadas con el hecho de evaluar experimentalmente los parámetros coeficiente de dispersión, D_{ax} , Área efectiva, A y coeficiente de transporte de masa K_m , en las condiciones de operación utilizadas.

El modelo propuesto en este trabajo permite obtener una herramienta que permite llevar a cabo experimentos virtuales de manera más confiable del reactor electroquímico, lo que permitirá entender y mejorar los diseños a nivel industrial.

“Modeling and characterization of an FM01-LC electrochemical flow reactor with structured three-dimensional electrodes”

ABSTRACT

The industrial implementation of electrochemical processes requires the efficient design of the central device: the electrochemical reactor. These devices have been designed by two different strategies: one using fundamental equations, and the other, employing experimental characterization and generating dimensionless numbers. The solution of fundamental equations is limited by several factors, such as: the type of process, electrode geometry, validity of fundamental models under different flow conditions, among others. Due to these factors, the mathematical and computational requirement for the solution of fundamental equations diminishes the use of the above methodologies for description of complex electrochemical reactors. On the other hand, the use of dimensionless numbers diminishes the physical knowledge of electrochemical systems and only takes into account global flow and mass transfer behaviors.

Therefore, a theoretical parametric model, which describes dispersion-reaction phenomena within the electrochemical reactor, the electrified interface and fluid phase, is proposed in this work. This model was obtained from the mass balances in the interface and fluid phase, and the charge balance in the fluid phase. It was intended to describe the functioning of an FM01-LC electrochemical reactor commonly used in different electrochemical processes, operating in a batch recirculation mode. The model is based on the analysis of physical phenomena intervening in the operation of the electrochemical reactor and the analysis of validity of some simplifications involved in the solution of fundamental equations of transport phenomena. In addition, this model is complemented with experimental parameters (axial dispersion coefficient D_{ax} and mass transfer coefficient K_m) that are measured within the FM01-LC reactor.

Since the parameters must be obtained from the electrochemical reactor operation, an experimental characterization study of mass transport and hydraulics is also shown here. It analyzed fluid distribution within the reactor by obtaining residence time distribution, RTD, using two different theoretical models (axial dispersion model, ADM and dispersed plug flow model, MDAR). In parallel, mass transport correlations were achieved to determine the parameter K_m through limit current

measurements employing a model electrochemical system (reduction of ferricyanide to ferrocyanide $[Fe(CN)_6]^{-3} + e^{-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-4}$).

Experimental parameters are considered in the equations proposed for mass transport allowing numerical solution of the theoretical parametric model. This makes it possible to describe the effect of the use of different channel configurations and different operating conditions on the performance of the FM01-LC electrochemical reactor. Finally, this model is solved for the formation of formamidine disulfide (FDSA) from Thiourea electro-oxidation in a reactor provided with an anodic channel containing structured three-dimensional electrodes. The parametric flow dispersion model with electrochemical reaction rate expression coupled to Poisson (Tertiary Potential Distribution) and Continuous Stirred Tank (CST) equations here proposed describe adequately the concentration depletion (in CST) and potential distribution within FM01-LC reactor in the $90.4 < Re < 180.4$ range (mean linear flow velocity was between 0.007 and 0.014 m s⁻¹) during TU oxidation electrolysis tests. In the case of concentration depletion, the dispersion-reaction coupled with CST model predictions describes adequately the experimental behavior (error <5 %). With regard to the potential distribution, theoretical predictions with dispersion-reaction coupled with CST show a good agreement with the experimental data. This good agreement between the model predictions and experimental data is certainly associated to consider for solving model: dispersion coefficients (D_{ax}), mass transfer coefficient (K_m) and electroactive area (A) experimentally evaluated under actual operational conditions.

The model proposed in this work allows obtaining a more reliable description by means of virtual tests on the electrochemical reactor that will make possible the understanding and improvement of industrial designs.

Publicaciones derivadas de este trabajo de Tesis

Los resultados de esta Tesis fueron publicados en revistas de circulación internacional:

Rivera, F. F., Cruz-Díaz M. R., Rivero E. P. and González, I. "Analysis and interpretation of residence time distribution experimental curves in FM01LC reactor using axial dispersion and plug dispersion exchange models with closed–closed boundary conditions" *Electrochim. Acta* (2010), **56**(1), 361-371.

Cruz-Díaz M. R., Rivera, F. F. , Rivero E. P. and González, I. "Modeling the FM01-LC reactor through axial dispersion model with a reaction term coupled to a continuous stirred tank (CST) model." *Electrochim. Acta* (2011) (en revisión), Reference Number: EA S-11-01893.

Trabajos que participaron y fueron publicados en memorias de congresos internacionales:

Rivera F. F., Cruz-Díaz M. R., Rivero E. P. and González I. "Modelling the FM01-LC reactor through axial dispersion model coupled to a continuous stirred tank (CST) model." **Proc.9th workshop ESEE of European Federation of Electrochemical Engineering, Chania, Crete, Greece**, 19-23 Jun., 2011.

Cruz-Díaz M. R., Rivera F. F., Rivero E. P. and González I. "Effect of the electroactive area and liquid mass flow on the resident time distribution (RTD) in a FM01-LC electrochemical reactor" **217th ECS Meeting in Vancouver, BC, Canada**, 17-21 May, 2010.

Trabajos que participaron y fueron publicados en memorias de congresos nacionales:

Cruz-Díaz M. R., Rivera F. F., Rivero E. P. and González I. "Descripción de los perfiles de potencial y concentración en un reactor FM01-LC, mediante el uso del modelo de dispersión-reaccion, acoplado a un modelo de tanque perfectamente agitado (CST)" **Memorias del XXVI Congreso Nacional de la Sociedad**

Mexicana de Electroquímica, 2011. 4ª. Reunión de “Mexican Section of the Electrochemical Society”. ISBN 978-607-02-2336-5. Ciudad de México, Mex, del 30 de Mayo al 03 de junio del 2011.

Rivera F. F., Cruz-Díaz M. R., Rivero E. P. and González I. “Descripción de los perfiles de potencial y concentración en una celda FM01-LC, mediante el uso del modelo de dispersión-reacción, acoplado a un modelo de tanque perfectamente agitado (CST)” **Memorias del XXXII Encuentro Nacional y 1er Congreso Internacional del AMIDIQ, 2011. Riviera Maya, Quintana Roo, Mex, del 3 al 6 de Mayo del 2011.**

Cruz-Díaz M. R., Rivera F. F., Rivero E. P. and González I. “Obtención de parámetros experimentales para la modelación de un reactor fm01-lc, con electrodos tridimensionales estructurados: aplicación a un proceso de electrosíntesis.” **Memorias del XXV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 2010. 3ª. Reunión de “Mexican Section of the Electrochemical Society”.** Zacatecas Zacatecas. Mex, del 31 de Mayo al 04 de junio del 2010.

Nomenclatura

Simbolo	Definición	Unidades
A	Área efectiva de electrodo de trabajo en reactores electroquímicos	cm^2
A	Área específica	cm^{-1}
a, b, c	Constantes de correlación $Sh = aRe^b Sc^c$	
B	Ancho del reactor	cm de reactor
C	Concentración en la fase fluida (trazador cap. 3 y especie electroactiva cap. 2 y 5)	mol cm^{-3} de solución
C^∞	Concentración inicial en el seno de la solución	mol cm^{-3} de solución
C^*	Concentración adimensional de la fase fluida (especie electroactiva cap. 2 y 5) C/C^*	
C_0^*	Concentración adimensional de salida del tanque de recirculación $CST = C_e/C^\infty$	
C_e	Concentración de salida del tanque CST	mol cm^{-3}
C_i	Concentración promedio de i en la ecuación de Nersnt-Planck	mol cm^{-3} de solución
C_s	Concentración en la superficie del electrodo (interfase metal-solución)	mol cm^{-3} de solución
C_{trac}	Concentración de trazador en los modelos ADM y MDAR	$\text{mol de trazador cm}^{-3}$ de solución
C_{trac}^∞	Concentración al inicio del pulso en experimentos de DTR	$\text{mol de trazador cm}^{-3}$ de solución
C_{trac}^*	Concentración adimensional de trazador $= C_{trac}/C_{trac}^\infty$	
$D_{Fe[CN_6]^{-3}}$	Coefficiente de difusión de la especie ferricianuro	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D_{ax}	Coefficiente de dispersión axial	cm^2 de reactor s^{-1}
D_{dis}	Coefficiente de dispersión general en	cm^2 de reactor s^{-1}

	la ecuación de Nersnt-Planck	
d_e	Diámetro equivalente del área transversal del reactor electroquímico =2BS/(B+S)	cm
D_i	Coeficiente de difusión de la especie electroactiva en la capa estancada de fluido	$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
d_p	Factor de malla tridimensional (diámetro equivalente de particula)	cm
D_{ra}	Coeficiente de dispersión radial	$\text{cm}^2 \text{ de reactor s}^{-1}$
E_{app}	Potencial de la interfase metal-solución	Volts, $V=J \text{ C}^{-1}$
E_{ocp}	Potencial de equilibrio	Volts, $V=J \text{ C}^{-1}$
F	Constante de Faraday 96485 mol C^{-1}	mol C^{-1}
J	Densidad de corriente en el electrodo	Ampere, A cm^{-2}
J_d	Densidad de corriente difusional en la interfase	Ampere, A cm^{-2}
J_{lim}	Densidad de corriente para un proceso electroquímico controlado por transporte de masa	Ampere, A cm^{-2}
J_m	Densidad de corriente migracional en la interfase	Ampere, A cm^{-2}
$k(\phi_m - \phi_s)$	Coeficiente de velocidad de transferencia de carga en función del potencial aplicado	s^{-1}
k_0	Constante de velocidad de reacción heterogénea	s^{-1}
k_{eff}	Conductividad efectiva	$\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
K_m	Coeficiente de transferencia de masa	cm s^{-1}
L	Longitud axial de reactor	cm
l_c	Longitud característica	cm
N	Flux de materia de la especie electroactiva	$\text{mol cm}^{-3} \text{ de reactor s}^{-2}$
N	Número de electrones en reacción de oxidación o reducción	
N_i	Flux de materia del componente i en	$\text{mol cm}^{-3} \text{ de reactor s}^{-2}$

	la ecuación de Nersnt-Planck	
Pe_{ax}	Número de Péclet axial= $u_{eff}L/D_{ax}$	
Pe_{ra}	Número de Péclet radial= $u_{eff}L/D_{ra}$	
Q	Caudal	cm ³ s ⁻¹
Q_{elec}	Carga total por transformación química	Coulombs, C
R	Constante de los gases	J mol ⁻¹ °K ⁻¹
Re	Número de Reynolds = $lu\rho/\mu$	
R_i	Velocidad de reacción de la especie i	mol s ⁻¹ cm ⁻³
S	Separación entre electrodos (espesor de canal hidráulico)	cm
Sc	Número de Schmidt = ν/D_i	
Sh	Número de Sherwood = $k_m l/D_i$	
t	Tiempo	
U_0	Velocidad superficial	cm ³ de reactor cm ⁻² de solución s ⁻¹
u_{eff}	Velocidad efectiva = U_0/ξ	cm de reactor s ⁻¹
$u_{m,i}$	Movilidad de la especie cargada i en la ecuación de Nernst-Planck	cm ² J ⁻¹ s ⁻¹ mol ⁻¹
V^*	Potencial de celda adimensional	
V_{cell}	Potencial de celda	Volt, V=J C ⁻¹
V_T	Volumen del tanque	cm ³
X	Coordenada adimensional = x/S	
x,y	Coordenadas cartesianas	cm
Y	Coordenada adimensional = y/L	
z_i	Carga eléctrica de la especie i en la ecuación de Nersnt-Planck	

Letras Griegas:

δ	Espesor de la capa estancada	cm
η	Sobrepotencial	Volt, V=J C ⁻¹
ν	Viscosidad cinemática = μ/ρ	cm ² s ⁻¹
θ	Tiempo adimensional = tu_{eff}/L	

σ	Conductividad eléctrica de la solución	$\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
ϕ^*	Potencial eléctrico adimensional	
τ_{av}	Tiempo de residencia promedio del sistema batch con recirculación	s
ϕ_m	Potencial eléctrico de metal	Volt, $V = J \text{ C}^{-1}$
τ_{rt}	Tiempo de residencia en el tanque de recirculación CST	s
ϕ_s	Potencial eléctrico de solución	Volt, $V = J \text{ C}^{-1}$
ξ	Fracción de espacios vacíos o porosidad del lecho	cm^3 de reactor cm^{-3} de solución

Introducción.

1.1 Aplicaciones de reactores electroquímicos a nivel industrial

Las crisis energéticas y de contaminación ambiental en cuerpos de agua que se han presentado en los últimos años, han obligado a buscar estrategias sustentables para solucionar dichas problemáticas. Por un lado, para solventar las crisis energéticas se ha buscado la producción y consumo de energía eficiente [Ambriz; 1993, Sorensen; 1983, Ponce de León et al.; 2006, Kordesch; 1988]; mediante el desarrollo de tecnologías que involucren el uso de la energía renovable. Por otro lado, en el caso de la contaminación ambiental de los cuerpos de agua (por ejemplo con metales y materia orgánica recalcitrante), se han buscado el uso de distintos procesos de tratamiento, que minimicen el impacto al medio ambiente, y sean económicamente rentables.

Este tipo de problemáticas, son aplicaciones potenciales para el desarrollo de tecnologías electroquímicas, que requieren el uso de reactores electroquímicos. Como es sabido, el reactor electroquímico que es el corazón de todo proceso electroquímico que se quiera llevar a cabo a nivel industrial, por lo que el diseño de dicho reactor dependerá de varios factores, entre ellos el tipo de aplicación en el cual se desea emplear. Debido a este hecho, es importante realizar un análisis de cada una de las problemáticas aquí mencionadas y llevar a cabo la justificación del uso de dichas tecnologías, por lo que a continuación se presenta una breve revisión de las problemáticas arriba mencionadas.

1.1.1 Problemática de la generación y almacenamiento de energía

En el caso de la problemática de utilización sustentable de energía se han destacado varias estrategias. Entre estas, destacan: la utilización de vehículos híbridos (HEV) [Spier and Gutmann; 2003]; la construcción de plantas de generación, a partir de fuentes renovables (energía eólica, celdas fotovoltaicas) [Mattera et al.; 2006, Clark et al.; 2004, Alkaine et al.; 2003]; así como, mejorar la

eficiencia de operación de los sistemas de generación de energía eléctrica tradicionales (plantas termoeléctricas, hidroeléctricas). El uso de este tipo de tecnologías de generación energética requiere del uso inherente de sistemas de almacenamiento de energía, como sistemas de almacenamiento de tipo mecánico, eléctrico, químico, y electroquímico.

Los sistemas de almacenamiento utilizados exitosamente, en este tipo de aplicaciones, son los sistemas electroquímicos del tipo secundario (Baterías Plomo-ácido, Ni-Cd), debido a que pueden mantener potenciales de celda constantes. En estos sistemas, en el proceso de carga y descarga, están involucradas especies químicas insolubles en el electrolito. Estudios recientes [Alkaine et al. 2003] han mostrado que estos sistemas tienen la problemática de presentar procesos irreversibles en las reacciones de carga y descarga en el conductor electrónico, provocados por la formación y cristalización de compuestos pasivantes del conductor electrónico. Esta problemática lleva a estos dispositivos, en operación cíclica carga-descarga, a presentar; por un lado, bajas eficiencias de energía, por otro, a que su tiempo de vida sea limitado, y a que la capacidad de energía se vea disminuida, incrementando los costos de mantenimiento de estos dispositivos.

Es por lo arriba mencionado que las celdas de flujo tipo redox (Baterías de tipo secundario) han despertado el interés de científicos y tecnólogos [Walsh 2001], para su uso en sistemas de generación de energía.

La celda de flujo redox es un tipo de celda galvánica-electrólisis dividida por una membrana de intercambio iónico, en la que se tienen dos compartimentos, uno anódico y otro catódico. A través de los compartimentos de esta celda, se hacen pasar dos electrolitos con pares redox solubles como especies electroactivas, a una velocidad de flujo determinada (reactor de flujo). Estos electrolitos altamente concentrados se encuentran almacenados en tanques separados (Figura 1.1).

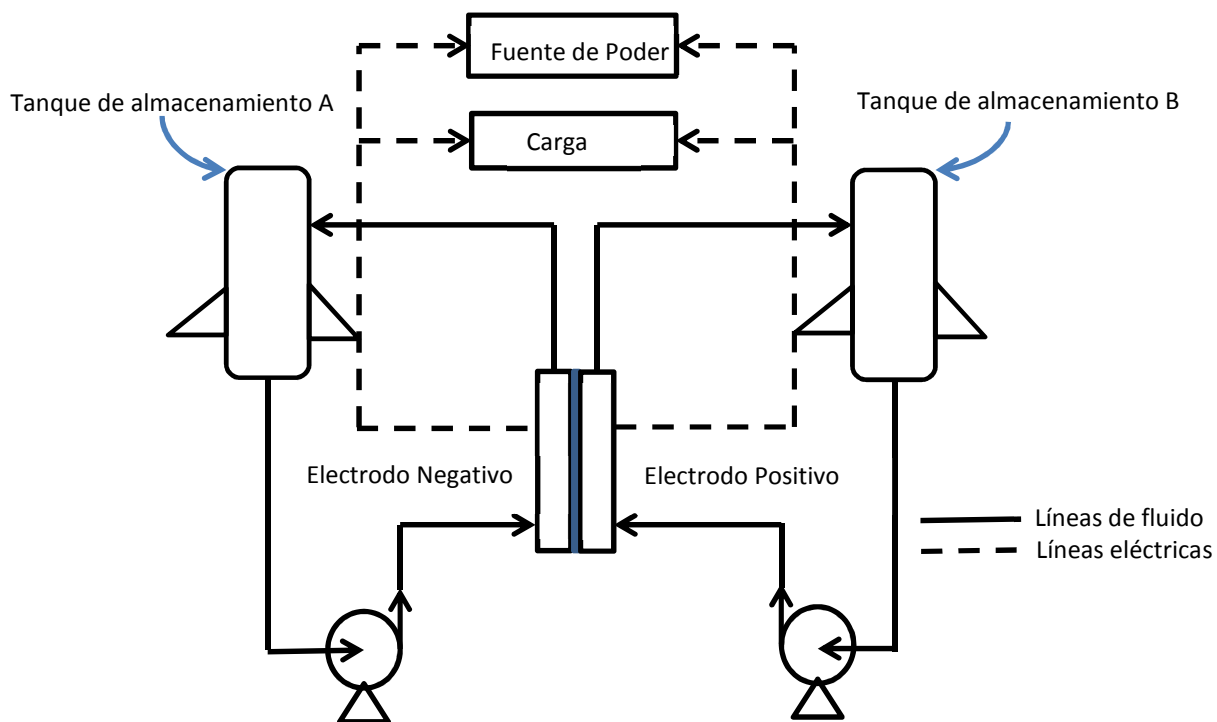


Figura 1.1 Esquema básico de una celda redox.

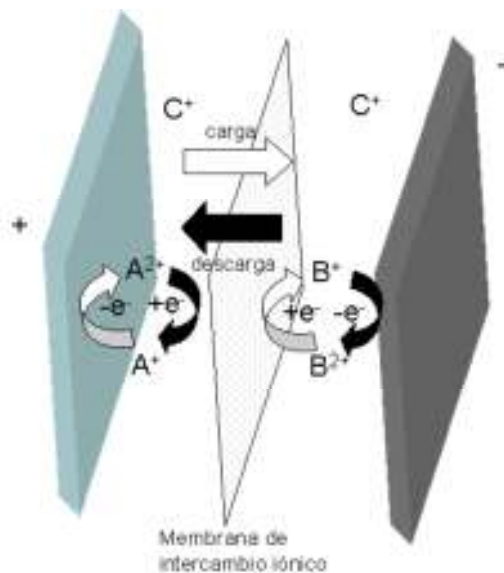


Figura 1.2 Principio de operación de una celda del tipo redox para llevar a cabo almacenamiento de energía eléctrica, usando los pares redox A^+/A^{2+} , en el lado positivo, y B^{2+}/B^+ en el lado negativo.

La Figura 1.2 muestra un esquema del principio de operación de este tipo de celdas, para el caso de la reacción $A^+ \leftrightarrow A^{2+} + e^-$, en el lado izquierdo y la reacción

$B^{2+} + e^{-} \leftrightarrow B^{+}$ en el lado derecho, tanto en la carga (cuando las reacciones que se llevan a cabo son no espontaneas) como en la descarga (Cuando las reacciones que se llevan a cabo son espontaneas).

Se ha informado en literatura reciente que la utilización de estos electrolitos concentrados como reactivos solubles, en las reacciones de carga y descarga, en las celdas de flujo, disminuyen los procesos irreversibles presentes en los conductores electrónicos de las baterías secundarias. De esta manera, el tiempo de vida es muy alto (idealmente sería indefinido), las eficiencias y capacidades de energía son superiores, comparadas con las que se presentan en las baterías secundarias; y además, los costos de operación y mantenimiento son más bajos, siendo su flexibilidad de operación más alta [Ponce de León et al.; 2006].

1.1.2 Importancia del diseño de reactores electroquímicos en las celdas de almacenamiento de energía.

Una de las Figuras de mérito que son empleadas para evaluar el rendimiento de este tipo de celdas, es la potencia máxima que este tipo de generadores son capaces de entregar y que se puede calcular mediante el uso de la ecuación:

$$P = I_{\max} E_{\text{celda}} \quad (1.1)$$

Donde P es la potencia en kW, E_{celda} es el potencial de celda en volts (V), y está asociado con el tipo de especies electro-activas utilizadas en la celda (potencial termodinámico) y las pérdidas de potencial, asociadas a los componentes de ésta (como son resistencias de polarización, de solución, separadores entre otros, y esquematizados en la Figura 1.3, y expresados por la ecuación); e $I_{\max}$ es la corriente máxima en el sistema en amperes (A), que está determinada principalmente por el área electroactiva que se utiliza en la celda y la velocidad de transporte de masa de las especies electroactivas.

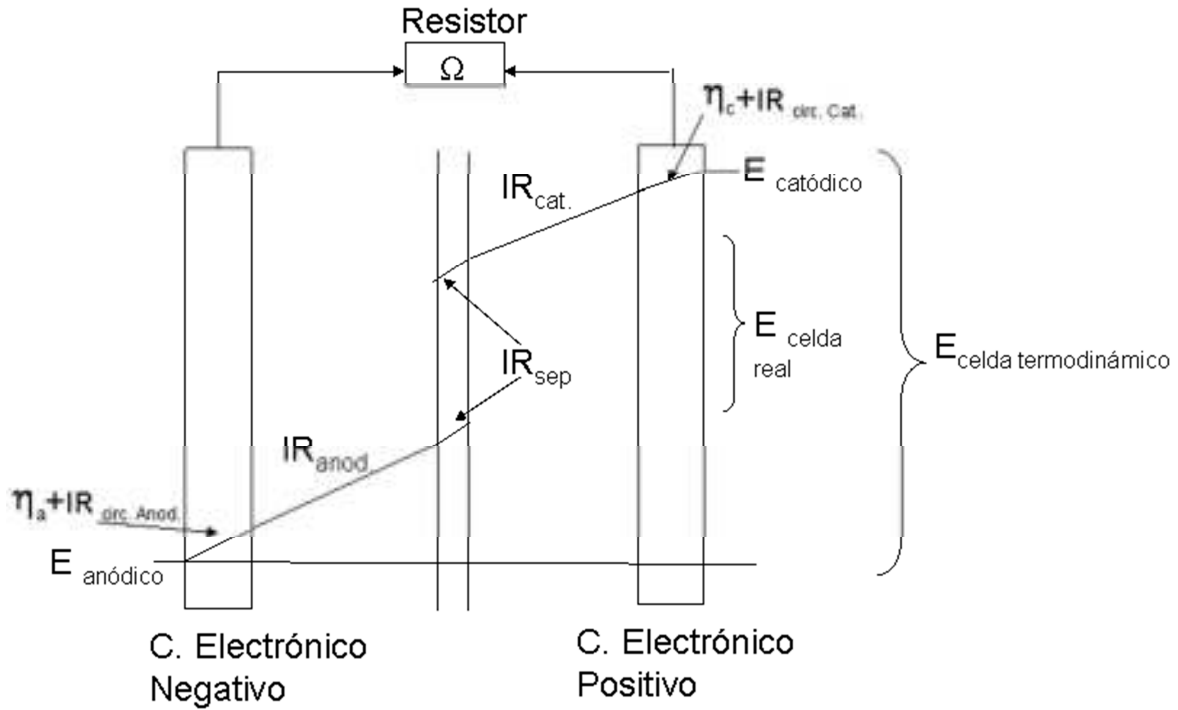


Figura 1.3. Contribuciones a la caída de potencial de celda en una Batería Secundaria. Éstas se calcula mediante la expresión

$$E_{celda} = (E_c - E_a) + (\eta_{cat} + IR_{circ,cat}) + IR_{catódica} + IR_{sep} + IR_{anódica} + (\eta_{anod} + IR_{circ,anod}) \quad (1.2)$$

En las celdas electroquímicas de almacenamiento de energía, y particularmente en las celdas de flujo tipo redox es importante maximizar la potencia de la celda, para aumentar su rendimiento, por lo que es necesario abordar las problemáticas de dichas baterías que están asociadas con la optimización de E_{celda} e I_{max} .

Con el objetivo de maximizar la potencia, con la contribución de E_{celda} , de estas celdas de flujo tipo redox, varios autores han reportado, por una parte, estudios en donde se aborda el problema de la fabricación de electrocatalizadores novedosos [Oriji et al.; 2005, Zhou et al.; 2006], para minimizar el sobrepotencial de las reacciones involucradas; y por otra, el estudio de varios sistemas redox [Lim et al.; 1977, Skyllas-Kazacos; 2003, Walsh and Robinson; 1998] con el propósito de incrementar el potencial de celda.

Para optimizar la contribución de $I_{\max}$ y así maximizar la potencia de la celda, es necesario estudiar los factores que afectan la obtención de altas densidades de corriente, a través del aumento del área electro-activa, en las celdas de flujo redox. Los reportes en la literatura acerca de este tópico son escasos, debido a que los reactores utilizados para esta aplicación son: de flujo en un canal, sea con electrodos de placas paralelas, o bien, con electrodos tridimensionales muy delgados [Scamman; 2009, You; 2009]. El uso de electrodos tridimensionales de mayor área específica (por ejemplo, mallas de metal estructuradas), contribuye a la maximización de potencia en la celda; sin embargo, las distribuciones hidráulicas, transporte de masa, y distribución de potencial, son muy sensibles a los cambios de área electro-activa. Un diseño inadecuado de celda para este tipo de geometrías, podría resultar en bajos rendimientos del reactor; además que la selección inadecuada del área electroactiva, a utilizar dentro de la celda, puede encarecer el proceso, dado los costos de los electrocatalizadores utilizados.

Es por ello que para llevar a cabo un diseño adecuado de las celdas de flujo que se involucran en la operación de los sistemas de almacenamiento tipo redox, es necesario, el uso de modelos matemáticos para cuantificar y analizar de manera teórico-experimental los fenómenos de transporte que se encuentran involucrados en estos reactores de flujo.

1.2 Problemática de la contaminación ambiental de los cuerpos de agua.

En años recientes, las políticas de administración y preservación de las aguas nacionales se han enfocado al uso eficiente de este líquido vital, donde la participación de los sectores urbanos e industriales se han unificado, con objeto de preservar el agua para las generaciones actuales y futuras. Esto se ha visto reflejado por la introducción de legislaciones rígidas, en materia de control de contaminación por efluentes industriales, las cuales han sido aplicadas por los gobiernos estatales. En particular, dos de las principales problemáticas de

contaminación de cuerpos de agua es justamente la presencia de iones metálicos o compuestos orgánicos recalcitrantes.

Particularmente, estos tipos de contaminantes tienen el agravante de que interfieren negativamente en las plantas tratadoras de aguas residuales, de tipo biológico. Metales como el cobre y el níquel, y compuestos orgánicos como colorantes industriales, aun cuando no son muy tóxicos para los animales, lo son para plantas y algas, por lo que destruye el sustrato biológico de estas plantas de tratamiento. En los últimos años, un campo de la electroquímica que se está desarrollando con fuerza, es el relacionado con el tratamiento de efluentes líquidos industriales; es por ello que, dadas las características de este tipo de contaminantes, se han propuesto metodologías de remoción electroquímica [Butrón-Vargas et al.; 2008, Rivera et al.; 2008], con el propósito de evitar que dichos compuestos generen problemas en las plantas de tratamiento biológico. Estas tecnologías han llamado la atención debido a que poseen las siguientes características:

- Permiten remover contaminantes hasta 0.01 ppm en solución (dependiendo del contaminante).
- En el caso de la remoción de iones metálicos, estas tecnologías permiten recuperar al metal en su forma más valiosa, estado de oxidación cero, lo que vuelve más atractivo el proceso por el incentivo económico.
- El control de la pureza de los metales recuperados catódicamente les confiere un valor agregado, que permite recuperar los costos de inversión tecnológica, lo cual no es posible por los métodos tradicionales.
- En el caso de la remoción de compuestos orgánicos, estos pueden ser oxidados hasta CO_2 en la mayoría de los casos (dependiendo de la naturaleza del material del conductor electrónico)
- Son procesos limpios, debido a que el electrón es un reactivo limpio.

- No se requiere de la adición de químicos.
- No producen productos secundarios que después tengan que ser tratados o confinados.
- A través de estas tecnologías es posible reciclar el agua utilizada en los distintos procesos, que involucran el uso de metales o compuestos orgánicos; es decir se pueden tener industrias con *cero descarga* de líquido.
- Son tecnologías compactas
- Han demostrado tener éxito en el procesamiento de grandes cantidades de efluentes.
- Son relativamente fáciles de controlar (a través de la densidad de corriente).
- El costo por metro cúbico tratado de efluente es relativamente más barato que los procesos fisicoquímicos tradicionales.

1.2.1 Importancia del diseño del reactor electroquímico en el tratamiento de efluentes contaminados.

Durante el diseño y uso de reactores electroquímicos, para el tratamiento de efluentes contaminados, es importante tomar en cuenta el rendimiento global del reactor. Los criterios que deben de ser tomados en cuenta durante el análisis de rendimiento, son la eficiencia de corriente y el consumo de energía. Cabe señalar que estos criterios o figuras de mérito, son definidos especialmente para reactores electroquímicos, debido a que reacciones farádicas, se encuentran involucradas durante la operación de dichos reactores.

La eficiencia de corriente en reactores electroquímicos que operan en modo galvanostático se define de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\varphi = \frac{zF\Delta CV_r}{It} \times 100 \quad (1.3)$$

Donde z es el número de electrones intercambiados de la especie electroactiva monitoreada en la reacción electroquímica de interés, F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), ΔC es la diferencia de concentración convertida de la especie electroactiva de interés en el reactor electroquímico en mol cm^{-3} , V_r es el volumen del reactor cm^3 , I es la corriente con la que opera el reactor electroquímico en A, y t es el tiempo de electrólisis en s.

Esta figura de mérito, relaciona el valor teórico de carga eléctrica requerida por la reacción electroquímica de interés, para alcanzar una concentración de contaminante en particular y el valor de la corriente total impuesta.

Por otro lado la energía de consumo depende directamente de la eficiencia de corriente y se define como:

$$E_c = \frac{zFE_{\text{cell}}\Delta C(100)}{\varphi} \quad (1.4)$$

Donde E_{cell} es el potencial eléctrico de la celda durante la operación del reactor electroquímico.

Es importante mencionar, que para llevar a cabo la operación de estas celdas electroquímicas, es muy importante que el valor de la eficiencia de corriente sea lo más cercano a uno, y que por lo tanto el consumo de energía de la celda sea el menor posible. Estos factores dependen de la distribución de concentración de especie contaminante, así como de la distribución de corriente y potencial. Estos dos fenómenos se encuentran influenciados fuertemente por los cambios de concentración en el reactor (ΔC), que a su vez depende de los fenómenos hidrodinámicos, velocidad de reacción (por ser reacciones heterogéneas dependen del área superficial), y eficiencia en el transporte de masa.

Es por ello que resulta necesario, plantear modelos o metodologías que permitan describir y predecir el efecto de estos fenómenos en los cambios de concentración de dichas celdas. Diversos trabajos han contemplado proponer este tipo de modelos para describir el comportamiento de celdas de flujo aplicadas a la remoción de contaminantes; sin embargo, estos modelos no han sido capaces de acoplar el efecto de los fenómenos de transporte (momentum, masa y corriente eléctrica), con los datos experimentales provenientes de correlaciones y pruebas llevadas a cabo en celdas de laboratorio.

1.3 Planteamiento de modelos físico-matemáticos, en la descripción de reactores electroquímicos para diversas aplicaciones.

Con el propósito de describir el comportamiento de reactores de flujo, se han hecho avances importantes en la generación de modelos físicos y matemáticos, que describan el comportamiento de celdas de Flujo con diferentes configuraciones geométricas de electrodo. Estos modelos se encuentran basados en correlaciones adimensionales, técnicas de análisis de trazadores y técnica de dinámica de fluidos computacional (CFD por sus siglas en inglés) [Bengoa; 2000, Vazquez-Gallegos; 2007, Rivero et al.; 2010, Trinidad et al.; 2006].

Es importante mencionar que, a pesar de los estudios llevados a cabo en estos trabajos, las descripciones de patrón de flujo y transporte de masa, no han sido acopladas puesto que en la mayoría de los casos, estas descripciones son obtenidas por separado.

Debido a que las descripciones hidráulicas y de transporte de masa son realizadas por separado, en los trabajos mencionados, es difícil relacionar los modelos informados, con los criterios de operación y por lo tanto con datos experimentales. Es por ello que se hace necesario plantear modelos paramétricos que permitan resolver de manera conjunta aspectos teóricos y experimentales, que vinculen las descripciones hidráulicas y de transporte de masa; de esta manera será posible

describir el comportamiento de reactores electroquímicos en base a estos modelos, y puedan ser comparados con datos experimentales.

En este trabajo, se pretende realizar una contribución, al estudio del comportamiento y el rendimiento del reactor FM01-LC (que es un reactor promisorio en el estudio de conversión de energía y remoción de contaminantes), mediante el estudio de los fenómenos de transporte que intervienen en la operación de dicho reactor. Los factores que se consideran en este estudio, son, el rendimiento de conversión y, la distribución de concentraciones de especies electro-activas, que se encuentran asociados, tanto a la rapidez de transporte de masa dentro de la celda; así como al efecto que pueden tener, diferentes geometrías de electrodo y áreas activas, sobre dicha velocidad. Para lograr este cometido, en primer lugar se presenta un modelo paramétrico que requiere del uso de datos teóricos-experimentales (Coeficiente de dispersión axial D_{ax} y coeficiente de transporte de masa K_m), con el propósito de que dicho modelo describa los datos experimentales obtenidos en un proceso electroquímico modelo.

Una vez que el modelo es propuesto, se lleva a cabo la obtención teórico-experimental de los parámetros requeridos. Este estudio consiste, en primer lugar, en la realización de la simulación de patrones de flujo utilizando diferentes configuraciones de canal utilizadas en el reactor FM01-LC (Cada configuración posee una área electro activa de 247 y 486 cm²). Una vez que se ha llevado a cabo esta descripción de los patrones de flujo obtenidos en los canales utilizados; se presenta un estudio experimental para la obtención de correlaciones de transporte de masa para la determinación del parámetro K_m . En paralelo, se realizó un análisis de la distribución de fluido experimental, mediante la obtención de la distribución de tiempos de residencia utilizando dos diferentes modelos teóricos (MDA y PDE), esto para dar paso a la resolución numérica del modelo teórico-experimental que permita llevar a cabo la descripción del efecto que tiene el uso de distintas configuraciones de canal y condiciones de operación usadas en un reactor FM01-LC. Finalmente este modelo es resuelto, y los datos obtenidos

son comparados con datos experimentales obtenidos en un proceso modelo de electrosíntesis que involucra la formación de disulfuro de formamidina (DSFA) a partir de la electrooxidación de Tiourea.

2. Fenómenos interfaciales y de transporte en el reactor electroquímico FM01-LC y su modelado.

En este capítulo se describen los fenómenos interfaciales y de transporte que son considerados durante la operación de reactores electroquímicos de flujo y su influencia en el rendimiento de dicho reactor. El análisis involucra también la suposición de que existen fenómenos interfaciales y de transporte que predominan sobre otros, esto con el propósito de plantear un modelo matemático cuantitativo que permita describir el comportamiento global del reactor FM01-LC.

2.1. La interfase metal-solución y la cinética electródica.

Las reacciones electroquímicas son reacciones heterogéneas que ocurren mediante la transferencia de carga a través de una interfase que aparece cuando se pone en contacto un metal y una solución electrolítica (ésta se conoce como interfase de electrodo). En esta interfase de electrodo se considera que existe una diferencia de las propiedades físicas y termodinámicas con respecto a las propiedades en el seno del metal y de la solución. Entre estas propiedades se consideran, la velocidad del electrolito, la diferencia de concentraciones de la especie electroactiva y diferencias en el potencial eléctrico, dichas propiedades varían conforme aumenta la distancia entre la fase metálica y el seno de la disolución.

Es importante señalar que con el propósito de describir de manera cuantitativa cada una de estas propiedades en la interfase del electrodo, se han establecido distintos modelos físicos. Uno de ellos es el modelo de la formación de resistencias o capas secuenciales en la interfase del electrodo, considerando que cada una de estas capas tiene una fuerza propulsora que provoca los gradientes entre las propiedades descritas [Newman, 1993; Bard, 2003; Walsh, 1993]. Es importante señalar que estos gradientes determinan la naturaleza de la cada una de las capas formadas en la interfase; por ejemplo, los gradientes de velocidad y de concentración de especie electroactiva, provocan la formación de una capa de fluido, en donde las contribuciones por difusión y convección al transporte de masa son igualmente importantes. Esta capa de fluido (considerada a menudo

como una capa límite o estancada [Welty, 2002]) tiene un espesor de entre $10^{-4} < \delta < 10^{-3}$ m [Bard, 2003]. Para el caso de la descripción del gradiente de potencial eléctrico en la interfase, por lo general se considera que dicho gradiente se localiza en espesores de capa de magnitudes moleculares (inferiores a 10^{-9} m), esta capa es conocida como la doble capa eléctrica y es donde ocurre la transferencia de carga para que se lleve a cabo una reacción electroquímica.

En esta sección se analizará de manera breve las implicaciones del gradiente de potencial eléctrico durante una reacción electroquímica en la interfase de electrodo (formación de la doble capa eléctrica).

2.1.1 Doble capa eléctrica

Como se mencionó anteriormente, la doble capa eléctrica se encuentra localizada en distancias de interfase de electrodo del orden de magnitud de 10^{-9} m. Esta capa aparece debido a la separación de cargas eléctricas entre una fase metálica, y la solución electrolítica que se encuentra en contacto con él; esta separación es provocada por la diferencia de potenciales eléctricos internos de cada una de las fases en contacto. En la Figura 2.1 a) se muestra un modelo simplificado de esta doble capa eléctrica, considerando que no existe adsorción específica y que la fase metálica se encuentra cargada negativamente (por lo que el dipolo del agua en contacto con el metal se orientara en hacia la dirección positiva).

Como se observa en la Figura 2.1, la capa interna o compacta consiste de cationes que son atraídos a la superficie de la fase metálica; así como, de moléculas adsorbidas de agua. Conforme los cationes y aniones solvatados se alejan de la superficie del metal, éstas forman un arreglo de cargas hasta una distancia de 1 nm, conociéndose a esta capa, como la capa difusa. Es importante señalar que este modelo considera que la doble capa se comporta como dos capacitancias en serie, donde la capa difusa tiene el valor de capacitancia más alto; por lo que en la zona de la capa compacta se obtiene una variación lineal del gradiente de potencial ($\phi_m - \phi_s$) sobre la distancia de la interfase de electrodo (Figura 2.1 b), donde ϕ_m es el potencial eléctrico interno de la fase metálica

(también conocido como potencial de Galvani) y ϕ_s es el potencial en la solución electrolítica.

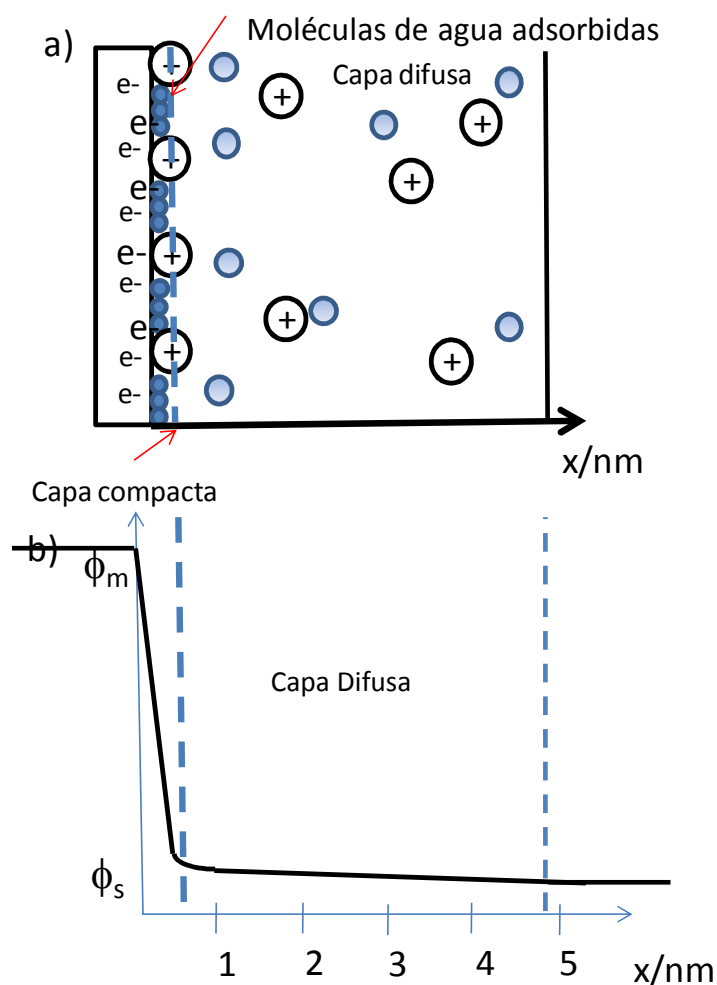


Figura 2.1. Doble capa eléctrica en la superficie de un metal con carga eléctrica negativa. a) Esquema del modelo de la doble capa eléctrica. b) el perfil de la variación del potencial eléctrico como función de la distancia.

La formación de la doble capa es inherente para todos los sistemas en donde una reacción electroquímica se encuentra involucrada, por lo que existen implicaciones importantes por la formación de dicha doble capa en la velocidad de las reacciones electroquímicas, como son:

-La diferencia entre los potenciales entre la fase metálica y la solución ($\phi_m - \phi_s$), es la fuerza propulsora para que se lleve a cabo la transferencia de carga entre las especies químicas en solución y la interfase del electrodo.

-Esta fuerza propulsora o motriz, dependerá de la naturaleza de los mecanismos de reacción de las especies electroactivas en la superficie del electrodo, así como de la existencia de adsorción de dichas especies en la superficie del metal y es completamente independiente de la carga de las especies electroactivas (las que se oxidan o reducen en la interfase).

-Las diferencia de potencial local ($\phi_m - \phi_s$) alterará la fuerza propulsora local, para la reacción electroquímica, por lo que la selectividad, velocidad y eficiencia de reacción también se verán afectadas.

-La diferencia de potencial se encuentra localizada sobre distancias muy pequeñas (por ejemplo 0.2 nm), por lo que el gradiente de potencial es extremadamente grande. Por ejemplo si la diferencia ($\phi_m - \phi_s$)=2 V, sobre esa distancia, el gradiente de potencial será del orden de 10^{10} V m^{-1} . Cabe señalar que entre más grande es el gradiente de potencial, la energía que se debe de suministrar al proceso para que la reacción electroquímica se lleve a cabo es mayor.

-Cabe señalar que el valor de la capacitancia de la doble capa puede ser de utilidad para la determinación de especies adsorbidas sobre la superficie de la fase metálica. Sin embargo, esta capacitancia tiende a crear problemas cuando las áreas de electrodo son muy grandes (como es el caso de reactores electroquímicos) y los cambios de potencial son muy abruptos. Para evitar esta problemática es necesario diseñar fuentes de poder, cuyos circuitos eléctricos no se sobrecalienten durante el cambio abrupto de potencial en la interfase.

Es importante señalar, que en la actualidad, las fuentes de poder pueden estabilizar la diferencia de potencial ($\phi_m - \phi_s$) en la interfase del electrodo, aún en reactores electroquímicos con área considerable. Experimentalmente esa

diferencia de potencial ($\phi_m - \phi_s$) se conoce como potencial aplicado (E_{app}) y debido a que es posible controlarla desde el punto de vista experimental, es posible controlar la selectividad y la velocidad de reacción aún si es una reacción que involucra varios pasos.

Debido a este hecho, y para efectos de modelación del reactor electroquímico, se considera que la superficie de la interfase de electrodo donde se lleva a cabo la transferencia de carga, es justamente donde finaliza la capa difusa (alrededor de 5 nm) [Newman, 1993]; por lo que se considera que la especie reacciona en el límite de esa doble capa eléctrica, y el espesor de la interfase considerada es únicamente las capas límite de difusión (δ). Es por ello que en este trabajo, esa superficie se tratará como superficie de electrodo.

2.1.2 Cinética de reacción electroquímica.

La velocidad total para una reacción electroquímica está expresada en función de la ley de Faraday y se describe como:

$$m = \frac{Q_{elec}}{nF} \quad (2.1)$$

Donde m es la cantidad de especie electroactiva transformada por reacción electroquímica en moles, Q_{elec} es la cantidad de carga eléctrica usada durante electrólisis en Coulombs, n es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica y F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

Por otro lado la carga eléctrica se puede determinar integrando la corriente en el tiempo como sigue:

$$Q_{elec} = \int Idt \quad (2.2)$$

Donde I es la corriente total en Amperes (A). En el caso de operación a corriente constante, la carga es el producto de la corriente total por el tiempo de electrólisis, por lo que expresando la ecuación 2.1 a corriente constante se obtiene la siguiente expresión:

$$m = \frac{It}{nF} \quad (2.3)$$

Diferenciando la ecuación 2.3 con respecto al tiempo, permite obtener una expresión que permite describir la velocidad de reacción en función de la corriente del proceso:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{I}{nF} \quad (2.4)$$

Debido a que las reacciones electroquímicas son reacciones heterogéneas, la velocidad de reacción dependerá del área activa de la superficie electrodo, por lo que es posible expresar la velocidad de reacción como:

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (2.5)$$

Donde A es el área efectiva del electrodo y j es la densidad de corriente definida como $j = \frac{I}{A}$.

Por otro lado, es posible expresar la velocidad de reacción electroquímica, en función de una constante de velocidad de reacción, de acuerdo al tratamiento clásico de cinética de reacción. En este caso, es importante recordar que la reacción electroquímica es un proceso que ocurre en una superficie de electrodo $x=0$ (después de que termina la capa difusa), por lo que es importante expresar la velocidad de reacción en términos de la concentración en dicha superficie:

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{j}{nF} = k(\phi_m - \phi_s)C_s \quad (2.6)$$

Donde C_s es la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo, en mol cm^{-3} y $k(\phi_m - \phi_s)$ es la constante de velocidad de reacción que depende de la diferencia de potencial ($\phi_m - \phi_s$) ó potencial de electrodo (E_{app}).

Cuando una reacción electroquímica es favorecida al desplazar el potencial lejos del equilibrio termodinámico (por ejemplo, la oxidación de especies electroactivas, a diferencia de potencial positivo con respecto al del equilibrio) es posible expresar la densidad de corriente de acuerdo a la aproximación para oxidación de la expresión de Butler-Volmer [Wendt y Kreysa, 1994; Walsh, 1993]:

$$j = nFk_0C_s \exp\left(\frac{\alpha nF(E_{app} - E^0)}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Donde: k_0 es la constante heterogénea de reacción electroquímica en el equilibrio en el estado estándar, en cm s^{-1} ; α es el coeficiente de transferencia de carga; E^0 es el potencial de la reacción electroquímica en el equilibrio en volts (V); R es la constante universal de los gases ideales y; T es la temperatura. Esta expresión es una expresión tipo Arrhenius que describe la dependencia de la velocidad de reacción electroquímica de oxidación en función del potencial aplicado $E_{app} = (\phi_m - \phi_s)$.

Sustituyendo la ecuación 2.7 en 2.6 se obtiene la siguiente expresión:

$$k_0C_s \exp\left(\frac{\alpha nF((\phi_m - \phi_s) - E^0)}{RT}\right) = k(\phi_m - \phi_s)C_s \quad (2.8)$$

Finalmente reorganizando la expresión 2.8 para evaluar la constante de transferencia de carga en función del sobrepotencial aplicado queda como sigue:

$$k(\phi_m - \phi_s) = k_0 \exp\left(\frac{\alpha nF((\phi_m - \phi_s) - E^0)}{RT}\right) \quad (2.9)$$

Cabe señalar que esta expresión es válida, sólo cuando la transformación de la especie electroactiva es pequeña (k_0 pequeñas) y en sobrepotenciales muy pequeños, es decir que el potencial aplicado $E_{app} = (\phi_m - \phi_s)$ es cercano al potencial de equilibrio E^0 . Cuando el valor absoluto de los sobrepotenciales ($E^0 - (\phi_m - \phi_s)$) llegan a ser grandes, la constante de velocidad de transferencia de carga es grande y; por lo tanto, el fenómeno que controla la velocidad de la transformación

electroquímica es el transporte de masa de la especie electroactiva; por lo que dicha velocidad necesita describirse, por medio de la velocidad de transporte de masa en la interfase del electrodo y en el seno de la disolución, mediante la descripción de los fenómenos de transporte.

2.2. Fenómenos de transporte involucrados en los reactores electroquímicos

El rendimiento y la eficiencia de los procesos electroquímicos, dependen de manera importante de los fenómenos que ocurren dentro de los reactores utilizados, relacionados con la hidráulica de la celda y el transporte de masa. Debido a que en la práctica es difícil cuantificar y correlacionar estos fenómenos de transporte, con el rendimiento del reactor (por ejemplo los campos exactos de velocidad, gradientes de concentración locales, distribuciones de corriente eléctrica, entre otros), es necesario representar los fenómenos de transporte involucrados a través de modelos matemáticos que permitan describir el funcionamiento de reactores electroquímicos en función de dichos fenómenos e interrelacionarlos como muestra la Figura 2.2.

Algunos de los fenómenos involucrados en el comportamiento del reactor electroquímico son: termodinámica, cinética electródica (que estudia las velocidades de reacciones electroquímicas), hidráulica (describe la distribución de fluido dentro de la celda, sus desviaciones y el efecto de caídas de presión), transporte de masa (describe el transporte de las especies electroactivas a la superficie del electrodo), y distribución de corriente y potencial (asociada con la selectividad de reacciones electroquímicas, por lo tanto con la eficiencia de corriente).

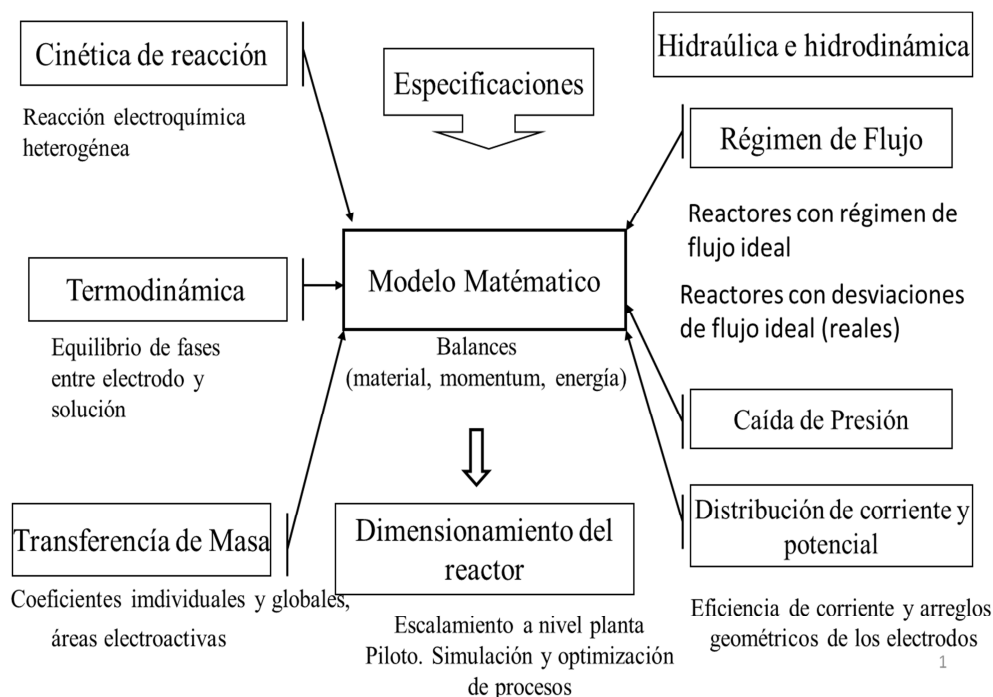


Figura 2.2. Esquema de interrelación de los fenómenos de transporte y velocidad de reacción en el comportamiento del reactor electroquímico

La interrelación de estos fenómenos, permite la obtención de modelos matemáticos que describen el comportamiento del reactor. Cabe mencionar, que por lo general, en la ciencia electroquímica fundamental, los investigadores relacionados con esta área, generalmente estudian los procesos electroquímicos, a través de análisis de los fenómenos termodinámicos, y de cinética electródica (que incluye los procesos controlados por difusión). A pesar de los trabajos que se han realizado de forma impecable en estos rubros, es importante entender, que la factibilidad tecnológica de un proceso electroquímico, radica en su funcionalidad operacional. Esa funcionalidad dependerá del diseño del dispositivo central: el reactor electroquímico. Es por ello que es necesario entender que el reactor electroquímico es una unidad compleja en donde todos los fenómenos mostrados en la Figura 2.2 se encuentran fuertemente interrelacionados. Dado que la interrelación de la hidráulica y la hidrodinámica, transporte de masa, y distribución de potencial; con la termodinámica y cinética electródica de los procesos, en

muchas ocasiones no es de uso común por investigadores en electroquímica fundamental, es necesario introducir conceptos de ingeniería electroquímica.

Entre estos conceptos, se encuentra la descripción de los fenómenos de transporte dentro del reactor electroquímico y que se detalla a continuación.

2.3. Hidráulica en reactores electroquímicos (caracterización de los fenómenos de retromezclado en el reactor electroquímico).

Como se mostró en la Figura 2.2, uno de los puntos más importantes es la descripción de la hidráulica en el reactor electroquímico. En la mayoría de los trabajos en la literatura, consideran que los reactores electroquímicos funcionan en uno de los dos regímenes de flujo límite, ya sea flujo pistón (PFR) o reactor de tanque con mezcla perfecta (CSTR). Sin embargo en muchas ocasiones estos límites ideales no se cumplen, por lo que es necesario cuantificar el grado de mezclado dentro del reactor electroquímico. Una de las metodologías más utilizadas, para llevar a cabo la caracterización del en reactores electroquímico es la determinación del grado de mezclado de la fase fluida.

El comportamiento del flujo de las fases individuales (su grado de mezclado) en reactores electroquímicos influye, en última instancia, de modo apreciable en el rendimiento y la selectividad de las reacciones que se llevan a cabo dentro de él y, consecuentemente, en su rendimiento. Dependiendo de la escala del mezclado a considerar, el fenómeno puede dividirse en micromezclado y macromezclado [Lobo; 1999]. El micromezclado se refiere al grado de mezclado entre moléculas individuales o elementos de fluido individualizados. El macromezclado de las fases individuales se refiere a su mezclado a nivel del reactor. El macromezclado informa sobre los tiempos de retención dentro de un equipo, de elementos de volumen de fluido, es por ello que en reactores químicos, y particularmente en reactores electroquímicos, se busca que el macromezclado se lleve a cabo de una manera uniforme.

La técnica experimental más utilizada para caracterizar el macromezclado de flujo en reactores electroquímicos está relacionado con la obtención de curvas de tiempos de residencia (DTR); a partir de esta técnica es posible inferir el comportamiento de las fases dentro del reactor. La DTR depende: del tipo de reactor electroquímico, su geometría, del patrón de contacto de las fases (cocorriente o contracorriente, flujo cruzado), de las magnitudes de los flujos y su cociente, de las propiedades de las fases, del tipo y tamaño de empaque, entre otros.

Desde el punto de vista del modelado y diseño de un reactor para una reacción específica, lo importante es determinar si el grado de mezclado de las fases individuales puede representarse por alguno de los límites ideales (flujo pistón, mezclado completo) o si es necesario emplear algún modelo de flujo no-ideal.

Una vez que las curvas DTR son obtenidas de manera experimental, es posible cuantificar las desviaciones de los límites ideales, mediante el ajuste de datos experimentales con modelos de flujo no ideal, como modelos de dispersión de fluido y N-tanques en serie.

La inmensa mayoría de los datos experimentales de DTR han sido correlacionados mediante el modelo con un solo parámetro de ajuste; aunque modelos con dos o tres parámetros de ajuste también son usados en menor medida. La selección del mejor modelo es una cuestión aún abierta a debate, debido a que los parámetros deben tener significado físico [Lobo; 1999]. El incremento en el número de parámetros, en un modelo de flujo no-ideal, introduce ambigüedades en la evaluación de éstos, a partir de datos experimentales y se dificulta el asignarles un significado físico preciso [Tsamatsoulis y Papayannakos; 1995].

Los modelos utilizados, con mayor significado físico, son los modelos diferenciales, que describen los fenómenos de dispersión molecular de elementos

de fluido. Esta dispersión molecular se encuentra asociada con parámetros cuantitativos llamados coeficiente de dispersión (coeficientes de dispersión axial D_{ax} y de dispersión radial D_{ra}), y cuya obtención experimental se tratará más a detalle en el capítulo 3.

2.4. Fenómenos de transporte de masa.

Como se mencionó en la sección 2.1.1, es posible representar las zonas donde ocurren los gradientes de velocidad y concentración mediante la aparición de una capa de fluido que se conoce como capa límite. Esta representación permitirá conocer la concentración en la superficie del electrodo, C_s . Sin embargo, la descripción de la concentración global (C) de la especie electroactiva dependerá también de la distribución de fluido en la zona de reacción. Es por ello que se hace necesario describir el transporte de masa tanto en la interfase del electrodo, como en la zona de reacción o seno de la disolución.

2.4.1 Transporte de masa en la superficie del electrodo.

En un reactor electroquímico, la velocidad de reacción electroquímica dependerá del potencial aplicado en cada uno de los electrodos que hacen parte de la celda: el cátodo, donde se lleva a cabo la reducción electroquímica, y, el ánodo donde se lleva a cabo la oxidación. El potencial aplicado, en cada uno de los electrodos, se define en términos del potencial del metal y la solución como:

$$E_{app} = (\phi_m - \phi_s) \quad (2.10)$$

Esta diferencia de potencial eléctrico se establece cuando se pone en contacto un metal y una solución. Cabe señalar que la concentración en la superficie del electrodo dependerá de este potencial E_{app} .

Este mismo efecto se puede considerar en una partícula electrificada en un lecho fijo, por lo que en la interfase, se considera que, experimentalmente es posible

aplicar diferencias de potencial E_{app} , esto permite mantener las condiciones energéticas del electrodo, es decir que $(\phi_m - \phi_s)$ sea constante.

En la superficie de la interfase metal-solución (electrodo) se considera un estado estacionario entre la cantidad de especie electroactiva que llega a la superficie del electrodo por transporte de masa y la velocidad de reacción en la interfase metal, inducida por el potencial $\phi_m - \phi_s$. esto se representa por la ecuación 2.11

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = N_s - k(\phi_m - \phi_s)C_s \quad (2.11)$$

Esta condición de estado estacionario establece que todo lo que llega de la especie por transporte de masa a la interfase (por lo general por mecanismo difusivo) reacciona en la superficie electrificada, a una velocidad establecida por la constante de transferencia de carga $k(\phi_m - \phi_s)C_s$.

El flux se establece como la suma de las contribuciones difusivas y convectivas en la interfase por lo que se expresa como:

$$N_s = vC_s - D\nabla \cdot C_s = vC_s - D\frac{\partial C_s}{\partial x_s} \quad (2.12)$$

Donde D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva que se encuentra en la superficie en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y x_s es la variable para expresar el sistema coordenado en la interfase electrificada.

La resolución de la ecuación 2.12, requiere del uso adicional de ecuaciones hidrodinámicas para conocer la velocidad de fluido v. Una forma de simplificar el problema de transporte de masa y obtener un parámetro cuantitativo de la velocidad de transporte de las especies electroactivas. La manera de simplificar el problema se ha abordado de acuerdo a las estrategias descritas a continuación [Walsh; 1993, Wendt y Kreysa; 1998].

Como se mencionó en la sección 2.1, cuando se considera que el flux de materia por transporte de masa, es el mismo que el que reacciona en la superficie del

electrodo ($x_s=0$), se asume que en las cercanías del electrodo se forma una capa límite de fluido, pero además que en dicha capa la velocidad del electrolito es cero ($v=0$) Donde v es la componente de velocidad del electrolito. Esta teoría se conoce como la teoría de la capa estancada [Welty, 1996; Walsh, 1993]. Esta teoría considera que toda la resistencia a la difusión desde la superficie líquida a la superficie del electrodo ocurre en una sola capa de grosor constante δ . Se considera que este espesor representa el grosor de una capa de fluido que ofrece la misma resistencia a la difusión molecular y a la difusión debida al mezclado que ocasiona el fluido en movimiento. En otras palabras se considera que sólo existen efectos de difusión en esa capa estancada (Figura 2.3), con lo que los efectos por campo de velocidad no son tomados en consideración dentro de dicha capa.

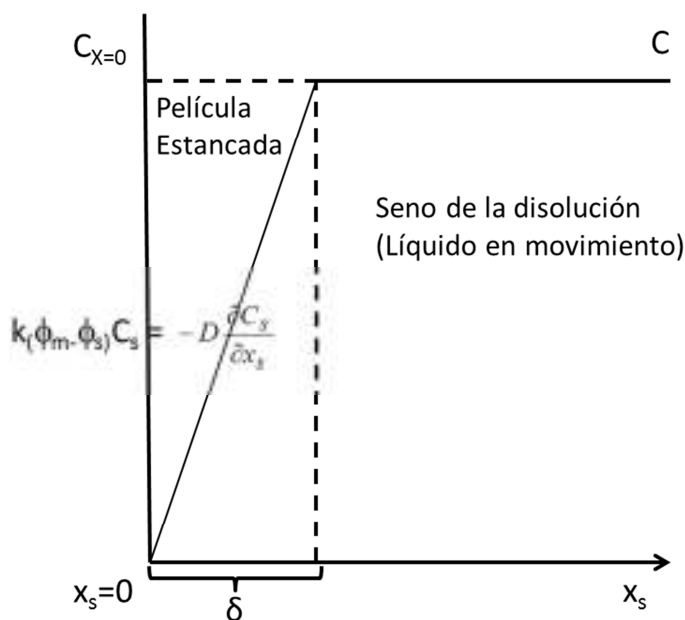


Figura 2.3. Esquema de la teoría de la capa de fluido estancada. El Flux de materia va desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo ($x=0$)

Bajo la consideración de la teoría de la capa estancada, es que el flux por transporte de materia de la especie electroactiva se puede expresar en términos del espesor de la capa límite como sigue [Welty, 1996; Walsh, 1993]:

$$-D \frac{\partial C_s}{\partial x_s} = -\frac{D}{\delta} (C - C_s) = K_m a (C - C_s) \quad (2.13)$$

Donde a es el área específica en [$\text{cm}^2 \text{ reactor} / \text{cm}^3 \text{ reactor}$] $a = A/V_m$; A es el área efectiva del electrodo tridimensional, V_m , es el volumen de la fase metálica y δ es el espesor de la capa estancada en cm por lo general del orden de $10^{-4} < \delta < 10^{-3}$ m [Walsh, 1993], C es la concentración en el seno de la solución en mol cm^{-3} , K_m se identifica como el coeficiente de transporte de masa y a es el área específica por unidad de volumen del electrodo en cm^{-1} . Cabe señalar que el producto $K_m a$ denota un coeficiente específico de transporte de materia a la superficie del electrodo.

Bajo estas consideraciones, la ecuación de balance en el sólido de la interfase electrificada se puede expresar de acuerdo a la siguiente expresión, para lechos porosos tridimensionales [Lopez-Isunza y Flores; 2004]:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -K_m a (C - C_s) + k(\phi_m - \phi_s) C_s \quad (2.14)$$

La condición inicial es la siguiente:

$$t = 0 \quad C_s = C \quad (2.15)$$

Cuando el sistema llega a un estado estacionario, la ecuación 2.14 se simplifica a:

$$K_m a (C - C_s) = k(\phi_m - \phi_s) C_s \quad (2.16)$$

Que equivale a mencionar que el flux de la especie electroactiva que llega a la interfase por transporte de material, a través de la capa estancada, reacciona en la superficie del electrodo.

2.4.2 Fenómenos de transporte en la zona de reacción o fase fluida del electrodo.

Los fenómenos de transporte de masa en celdas de flujo, son causados por la interacción entre la convección del electrolito y el movimiento molecular (difusión o

dispersión) de las especies electroactivas al electrodo. Es por ello que el cálculo de perfiles de concentración, a lo largo de los electrodos, requiere de la solución simultánea de las ecuaciones de Nernst-Planck y las de conservación de materia con reacción química (Ecuaciones 2.17 a y b, respectivamente) [Lopez-Isunza y Flores; 2004].

$$N_i = -D_{dis} \nabla C_i - z_i u_i F C_i \nabla \phi + C_i v \quad (2.17 \text{ a})$$

$$\xi(\nabla \cdot N_i + R(C_s)) = \xi \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (2.17 \text{ b})$$

Donde C_i es la concentración de las especies electroactivas en mol cm^{-3} de solución, D_{dis} es el coeficiente de transporte molecular en cm^2 de reactor s^{-1} , F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), ξ es la fracción vacía presente en el reactor electroquímico en cm^3 de solución cm^{-3} de reactor, z_i es la carga de los iones en solución y u_i es la movilidad de las especies electroactivas en mol cm^2 de solución $\text{J}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La ecuación de Nernst-Planck, indica, que el flux o movimiento de especies electroactivas se deben a tres principales contribuciones: el flux dispersivo, que se encuentra asociado con el coeficiente de dispersión molecular (D_{dis}) y al campo de concentración de las especies electroactivas; el flux por migración, que se encuentra asociada a la movilidad de los iones u_i y al campo eléctrico aplicado a la solución ($\nabla \phi$) y; el flux convectivo, que se encuentra asociado al transporte de la especie electroactiva por efectos de campo de velocidad v , en el electrolito.

En sistemas electroquímicos, una consideración utilizada para el diseño de reactores es que el número de transporte de las especies involucradas en la reacción electroquímica, es muy bajo, con respecto al de las demás especies (mediante la adición de un electrolito soporte en exceso); por lo que la velocidad de reacción de la especie de interés estará controlada por el flux de transporte de masa (difusión y convección) y la ecuación 2.17 a, se simplifica a la siguiente expresión:

$$N = -D_{dis}\nabla \cdot C + vC \quad (2.18)$$

Sustituyendo la ecuación 2.18 en la ecuación 2.17 b se obtiene la siguiente ecuación de conservación:

$$\xi(-D_{dis}\nabla^2 C + v\nabla C + R(C_s)) = \xi \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.19)$$

Recordando la relación 2.14 b, la velocidad de reacción $R(C_s)$ se puede expresar en términos del coeficiente de transporte de masa y del área específica por lo que la ecuación 2.25 queda:

$$\xi \left(-D_{dis}\nabla^2 C + v\nabla C + K_m a(C - C_s) \right) = \xi \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.20)$$

Cabe señalar que en este modelo descrito por la ecuación 2.20, la fracción vacía representa la fracción que ocupa el líquido en el volumen total del reactor. Esta fracción vacía afecta a todos los términos de la ecuación debido a que la variación de la concentración se da justamente en la fase fluida. En el caso del término de reacción, algunos autores [May y Van Deemeter; 1959] han modelado sistemas de intercambio gas-líquido multiplicando el término de intercambio interfacial, en función de la fracción vacía que ocuparía el gas (que transfiere la concentración al líquido) ξ_g , sustituyendo la expresión $\xi = (1 - \xi_g)$. En este caso en particular, esta definición equivaldría a que el sólido (donde se lleva a cabo la reacción electroquímica) transfiere especie electroactiva al seno de la solución. Debido a que este fenómeno no ocurre en el sistema electroquímico estudiado, se decidió multiplicar el término de intercambio interfacial en términos de la fracción vacía del fluido.

Por otro lado, es bien sabido que la presencia de empaques sólidos (como la fase metálica utilizada en el reactor electroquímico) pueden generar perfiles laterales de porosidad (generando a su vez perfiles de velocidad) que dependen de la relación, diámetro de reactor entre el diámetro de partícula (d_r/d_p). Para relaciones $d_r/d_p > 5$, se considera que los perfiles de velocidad muestran variaciones laterales

debido a que la porosidad se encuentra más cerca de las paredes. Cuando la relación $d_r/d_p > 10$, se consideran perfiles de velocidad casi planos, por lo que la porosidad, y por lo tanto la fracción vacía se consideran esencialmente constantes [Lopez-Isunza y Flores; 2004].

Bajo esta consideración y asumiendo v es la velocidad efectiva promedio, Proyectando en el sistema de coordenadas cartesiano, en la dirección axial (y) y radial (x), se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_{eff} \frac{\partial C}{\partial y} - D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - D_{ra} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = -K_m a(C - C_s) \quad (2.21)$$

Donde U_{eff} es la velocidad efectiva en cm de reactor s^{-1} , definida como la relación entre la velocidad superficial U_0 y la fracción vacía ξ , $U_{eff} = \frac{U_0}{\xi}$ donde la velocidad superficial se encuentra expresada en cm^3 de solución cm^{-3} de reactor s^{-1} [Froment and Bischoof, 1990], D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial en cm^2 de reactor s^{-1} y D_{ra} es el coeficiente de dispersión radial también en cm^2 de reactor s^{-1} . Recordando que la fracción vacía se encuentra expresada en cm^3 de solución cm^{-3} de reactor, $K_m a$ se encuentra expresada en s^{-1} , y la concentración en términos de $mol\ cm^{-3}$ de solución, los términos de la ecuación 2.21 quedan expresados en unidades de $mol\ cm^{-3}$ de reactor s^{-1} (velocidad expresada en términos del volumen del reactor)

Finalmente, la densidad de corriente debida a los gradientes de concentración y potencial en las cercanías de la superficie del electrodo puede ser calculada mediante la siguiente relación y de acuerdo a las leyes de Farady:

$$j = nFR(C_s) = nFN_s \quad (2.22)$$

Bajo esta consideración, el paso de corriente se encuentra controlado, por el flux de la especie electroactiva de interés.

En un caso particular cuando la velocidad de reacción electroquímica en la superficie del electrodo es muy grande (la constante de transferencia de carga es muy grande ($k_0 \rightarrow \infty$)), se dice que la concentración en la superficie del electrodo es igual a cero ($C_s=0$) por lo que el proceso electroquímico se encuentra limitado por transporte de masa; es decir la velocidad de reacción se encuentra determinada por el coeficiente de transporte de masa K_m , por lo que la ecuación que describe la densidad de corriente límite es la siguiente:

$$j_{\text{lim}} = nFK_m C \quad (2.23)$$

Esta corriente límite se considera como el paso de corriente que se presenta en el reactor electroquímico, cuando un proceso se encuentra limitado por transporte de masa. Es importante señalar que el coeficiente de transporte de masa K_m se puede determinar a través de ecuaciones analíticas o mediciones experimentales. La única forma conocida de encontrar ecuaciones analíticas para la determinación del coeficiente K_m es mediante la resolución de las ecuaciones de hidrodinámica y de transporte de masa en régimen laminar en geometrías simples. En el caso de régimen turbulento, las mediciones experimentales de corriente límite, son las técnicas más confiables. Sin embargo, la determinación de dicho coeficiente para diferentes geometrías de electrodos y condiciones de operación es una tarea complicada, debido a que el K_m depende de una gran cantidad de variables presentes en el sistema electroquímico. Una forma de simplificar esta problemática es mediante el análisis dimensional de las variables involucradas (llamado análisis de π -Buckingham), y la obtención de números y correlaciones adimensionales a partir de dicho análisis. Este análisis consiste en establecer las variables de las cuales depende el valor del coeficiente de transporte de masa, y encontrar relaciones entre las dimensiones de dichas variables.

Varias de estas relaciones toman en cuenta algunos grupos o números adimensionales, que permiten correlacionar el coeficiente de transporte de masa con las variables que se involucran en la medición experimental de dicho coeficiente; como ejemplo, se citan los siguientes grupos adimensionales:

El número de Sherwood, Sh , describe la relación que existe entre el transporte convectivo y transporte difusivo de masa y se define como:

$$Sh = \frac{K_m l_c}{D_i} \quad (2.24)$$

Donde l_c es la longitud característica del reactor electroquímico utilizado, y D_i es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva de interés. En el caso de reactores con electrodo tridimensional, la longitud característica de transporte de materia l_c , es el diámetro de partícula promedio del lecho poroso (d_p)

El número de Reynolds que relaciona la intensidad de convección forzada, con respecto a los esfuerzos viscosos:

$$Re = \frac{U_0 l_c}{\nu} \quad (2.25)$$

Donde U_0 es la velocidad superficial del electrolito y ν es la viscosidad cinemática del electrolito.

Por último, el número de Schmidt relaciona las propiedades de cantidad de movimiento del electrolito, con respecto a la difusión de la especie electroactiva de interés:

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \quad (2.26)$$

Cuando la convección forzada del electrolito, predomina en los reactores electroquímicos (y que es el caso más común), es posible conocer el coeficiente de transporte de masa, en función del régimen hidráulico, utilizando la siguiente relación de los grupos adimensionales anteriormente descritos, como:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (2.27)$$

Cabe señalar que los valores de las constantes a , b y c , se obtienen de manera experimental, y dependerá, de la geometría del sistema, la intensidad de la convección forzada del electrolito, las propiedades de transporte, la distribución de potencial, entre otras.

A pesar de la conveniencia del uso de análisis dimensional para la obtención de los K_m , es importante señalar que en estas correlaciones adimensionales, existen muchas simplificaciones, entre ellas que el perfil de velocidad de fluido se encuentra totalmente desarrollado (Ya sea como fluido Laminar o Turbulento). Es por ello que este coeficiente de transporte de masa K_m , debe complementarse con el uso de modelos que tomen en consideración las desviaciones de fluido ideal. En el capítulo 4 se detallará la obtención de este tipo de correlaciones adimensionales, con el objetivo de calcular el coeficiente K_m en función de las condiciones hidráulicas, presentes en el reactor electroquímico.

2.5. Distribución de potencial.

Cuando un electrodo se encuentra en equilibrio termodinámico, se considera, que las reacciones de oxidación y reducción de especies electroactivas ocurren a la misma velocidad, sin un paso neto de corriente [Bard; 2001]. Es posible favorecer la velocidad de una de las 2 reacciones, mediante la aplicación de una fuerza motriz. En el caso de celdas electroquímicas, esa fuerza motriz es el potencial aplicado, en cada electrodo. Es importante recordar que el potencial aplicado tiene dos contribuciones, el potencial ϕ_m que corresponde al potencial eléctrico interno ó de Galvani del metal, y el potencial eléctrico interno de la solución, ϕ_s . A partir de dicho potencial aplicado se puede establecer un sobrepotencial que se define como:

$$\eta = E_{OCP} - E_{app} = E_{ocp} - (\phi_m - \phi_s) \quad (2.28)$$

Donde η es el sobrepotencial eléctrico y E_{OCP} es el potencial de corriente nula, y en este caso potencial de equilibrio.

El sobrepotencial se encuentra asociado con la selectividad de reacciones electroquímicas, debido a que dichas reacciones, sólo ocurren en un intervalo de sobrepotencial característico [Bard; 2001]. Como se observa en la ecuación 2.28 el sobrepotencial depende de la diferencia de potencial en la interfase electrificada, por lo que es necesario conocer ϕ_m y ϕ_s en el reactor electroquímico. Desafortunadamente el valor absoluto de esos potenciales no es posible medirlo, sólo la diferencia $\phi_m - \phi_s$, la cual se mide a través de otra interfase M/S.

En el caso de reactores electroquímicos de flujo, que operan bajo condiciones galvanostáticas, es importante determinar el sobrepotencial a lo largo del electrodo, para asegurar que el proceso de interés se lleva a cabo en toda la superficie de los electrodos (la reacción se lleva a cabo de manera selectiva). Como se mencionó en el capítulo 1, esta selectividad, se encuentra asociada con la eficiencia de corriente del proceso.

Debido a que el potencial de corriente nula E_{OCP} es constante, es posible, calcular la distribución de potencial de solución, a lo largo de todo el reactor, mediante un balance de carga.

Para realizar dicho balance de carga, en primera instancia, es posible considerar una solución electrolítica que contiene una especie química (Por ejemplo Tiourea, TU) que se oxidará por medio de transformación electroquímica en el ánodo que constituye una semicelda, para formar un producto de interés (DSFA). Además, en esta semicelda se encuentra un electrolito soporte en exceso (Por ejemplo H_2SO_4) presente en la solución. Bajo estas condiciones, la velocidad transformación electroquímica se deberá únicamente a fenómenos de difusión y que se describen con la siguiente ecuación:

$$\nabla \cdot J_d = R(C_s)nF = -nF\nabla \cdot N_s \quad (2.29)$$

De acuerdo a la ley de Faraday, la densidad de corriente J dependerá únicamente de la cantidad de especie electroactiva que se transforme en la superficie del electrodo, y no por la contribución de migración de la especie electroactiva que

establece la ecuación de Nernst-Planck (el número de transporte de la especie electroactiva es cercano de cero, ya que el electrolito soporte se encarga de transportar la carga a través de la solución, hasta la superficie de los electrodos).

Por otro lado, debido a que se considera que la solución se encuentra en condiciones de electroneutralidad, es necesario que no se acumule la carga en la superficie del ánodo (para el caso aquí analizado); por lo que los aniones del electrolito soporte que transportan la carga del seno de la celda hasta la superficie del ánodo, se regresan al seno de la celda, por difusión, asociado al gradiente de concentración que se crea entre la superficie del ánodo y la solución, ya que la carga que transportan los aniones al ánodo se transfiere al metal a través de la reacción electroquímica (en este caso la oxidación de la especie electroactiva) y no de los aniones del electrolito soporte. De esta manera la carga que se transporta por migración $-\nabla \cdot J_m$, es igual a la carga que se transfiere en el electrodo por la reacción electroquímica, $\nabla \cdot J_d$. Esta situación se encuentra ilustrada en la Figura 2.4.

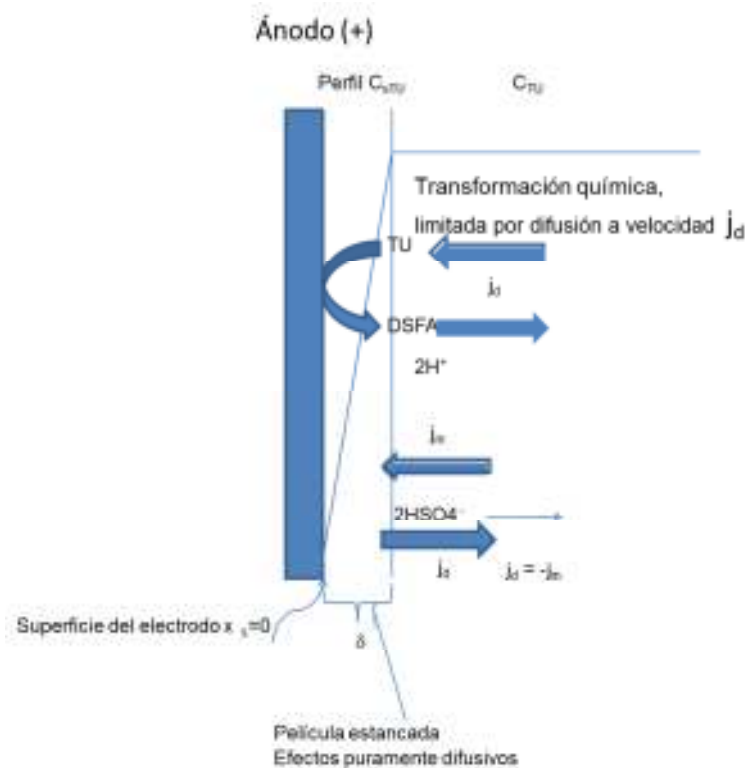


Figura 2.4. Balance de carga en la interfase electrificada, cuando se induce la NO transformación química de una especie no cargada.

Entonces el balance de carga queda expresado, en términos de las coordenadas espaciales como:

$$-\nabla \cdot J_m = \nabla \cdot J_d \quad (2.30)$$

Para expresar el término de la izquierda de la ecuación 2.30, es necesario considerar que la corriente de migración depende del campo de potencial eléctrico aplicado E_{app} , en cada uno de los electrodos de la celda (ánodo y cátodo), y que a su vez es la diferencia $E_{app} = \phi_m - \phi_s$, para cada electrodo. En reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales es razonable considerar que el ϕ_m no se modifica debido a que la conductividad de la matriz sólida es muy grande, por lo que los cambios en el campo de potencial eléctrico durante la electrólisis, debidos al transporte de carga por migración, son atribuidos únicamente al cambio de ϕ_s [Fedkiw, 1980; Langlois y Coeuret, 1990; Wendt y Kreysa, 1994]. Es por ello que el valor de ϕ_s variará como función de la resistencia de la solución. Entonces es posible expresar el balance de carga de ϕ_s como la ley de ohm, [Wendt y Kreysa, 1994]:

$$-\nabla \cdot J_m = k_{eff} \nabla^2 \phi_s \quad (2.31)$$

En esta ecuación la resistividad eléctrica de solución, se establece en términos de la conductividad efectiva (k_{eff}) y que se define como: $k_{eff} = \kappa \frac{2\xi}{(3-\xi)}$ [Wendt y Kreysa, 1994]) donde κ es la conductividad de solución.

Cabe señalar que el sistema considerado es un sistema isotrópico, debido a que la conductividad de la solución y por lo tanto la conductividad efectiva, no sólo depende de la concentración de especie electroactiva, sino también de los iones presentes en la solución. Por lo general, todos los sistemas electroquímicos

utilizan una cantidad en exceso de iones que no reaccionan (electrolito soporte) con lo que la conductividad se mantiene esencialmente constante.

Por otro lado, de acuerdo a la teoría de la película estancada, la densidad de corriente difusional J_d dependerá únicamente de los fenómenos difusivos en el espesor de dicha película. Por lo que, de acuerdo a la ecuación 2.13, el flux difusivo de la especie electroactiva se puede expresar en términos del coeficiente de transporte de masa interfacial, por lo que expresando la ecuación 2.29 en términos de dicho coeficiente se obtiene la siguiente expresión:

$$\nabla \cdot J_d = -nFK_m a(C - C_s) \quad (2.31)$$

Recordando que la densidad de corriente obtenida por difusión de especie electroactiva en la interfase del electrodo es igual a la densidad de corriente que es transportada por migración, la forma final del balance de carga en términos de ϕ_s queda como:

$$k_{eff} \nabla^2 \phi_s = -nFK_m a(C - C_s) \quad (2.32)$$

Es por ello que el gradiente de potencial dependerá esencialmente de la posición axial y lateral del electrodo y la resistencia de solución que se presenta en dichas posiciones, así como de la velocidad de reacción que se esté llevando a cabo. Estos efectos no cambian con el tiempo, debido a que por un lado la resistencia eléctrica es un fenómeno que no depende del tiempo. Por otro lado, y debido a que la velocidad de reacción se lleva a cabo a una diferencia de potencial eléctrico entre el metal y la solución fija, por lo que la velocidad de reacción también se mantiene sin cambios importantes a través del tiempo.

Proyectando en las coordenadas lateral (x) y axial (y) la ecuación queda como:

$$k_{eff} \left(\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} \right) = -nFK_m a(C - C_s) \quad (2.33)$$

2.6 Modelado de reactores electroquímicos de Flujo.

2.6.1 Antecedentes de la descripción y modelado de fenómenos de transporte en celdas de flujo.

Para abordar el planteamiento de modelos matemáticos aplicados a la descripción de reactores electroquímicos de flujo, es necesario entender que los fenómenos de transporte dentro del reactor electroquímico [Walsh; 1993], cuando el fluido pasa a través de las paredes de los electrodos, se encuentran fuertemente influenciados por la geometría de dichos electrodos, las condiciones de flujo seleccionadas y el área electroactiva [Kreysa; 1998]. Esto debido a que el espesor de la capa estancada, variara de acuerdo al cambio de dichos parámetros (Figura 2.3)

Es por ello que las distribuciones hidráulicas y de transporte de masa, así como la distribución de potencial, son muy sensibles a cambios de geometría de electrodo y área electro-activa. Estas distribuciones están relacionadas con las condiciones de operación como: valores de corriente a utilizar, flujos de operación, potenciales de celda. Debido a esto, es importante establecer de manera precisa estas condiciones de operación, ya que una selección inadecuada de éstas, lleva también al funcionamiento ineficiente del reactor electroquímico [Walsh; 2001, Rivera et al.; 2007].

Por lo antes mencionado, y debido a que las geometrías de estos electrodos son en muchos casos muy complejas (por ejemplo electrodos tridimensionales); la implementación de un análisis analítico y/o numérico para cuantificar los fenómenos de transporte mencionados en las secciones anteriores, y describir el rendimiento global del reactor, es muy complejo de llevar a cabo.

A pesar de esto, se han realizado grandes esfuerzos para llevar a cabo estas descripciones. Por ejemplo, algunos de los reportes en la literatura acerca de este tópico, se enfocan a la descripción matemática del comportamiento de un reactor para almacenamiento de energía, considerando distribuciones de flujo y de transporte de masa ideales [Shah et al.; 2010, Scamman; 2009, You et al.; 2010]. A pesar de que You D. y colaboradores, lograron plantear un modelo, que toma

en consideración los cambios de porosidad de un electrodo tridimensional, parámetro que puede estar asociado a un cambio de área electroactiva del electrodo; en los trabajos publicados, no se considera el impacto que puede tener el diseño y configuración del reactor, en el potencial de la celda.

En esa dirección, Panizza y colaboradores [Panizza et al.; 2001], realizaron el modelado de un reactor de flujo aplicado a remoción de contaminantes, particularmente en el estudio de la oxidación anódica de 2-Naftol sobre electrodos de BDD en una celda de flujo convencional. En este trabajo, los resultados experimentales fueron comparados con un modelo teórico sencillo, basado en el conocimiento de las constantes de transporte de masa (mediante correlaciones adimensionales), y considerando que no existen desviaciones o fluctuaciones en el patrón de fluido (Flujo pistón), a altas velocidades de flujo (200 L/h). Las predicciones del modelo con los resultados experimentales son satisfactorias; sin embargo, en este modelo propuesto, el efecto de la velocidad de flujo en la celda no es evaluado, por lo que las predicciones de dicho modelo pueden variar de manera importante, si las condiciones de flujo son modificadas.

Por otro lado, un estudio más complejo fue realizado por Santos y colaboradores [Santos et al.; 2010], en donde se aplican estudios en dinámica computacional de fluidos (CFD), con el propósito de resolver las ecuaciones promediadas de Navier-Stokes acopladas, con las ecuaciones de transporte de masa turbulento. El reactor empleado, fue una celda comercial llamada DiacellTM. La metodología para resolver dichas ecuaciones, implica que el número de elementos de resolución (discretización de ecuaciones) sea demasiado grande, sobre todo cercano a las paredes del reactor; debido a este hecho, la demanda de recursos computacionales es grande.

Finalmente, en 2010 Vázquez y colaboradores informaron la obtención de valores de coeficientes de transporte de masa locales en un reactor tipo filtro prensa FM01-LC [Vazquez et al.; 2010]. El método usado, fue la resolución de las ecuaciones de Navier-Stokes de flujo laminar mediante el uso de CFD y una correlación experimental del coeficiente K_m , evaluada a través de las propiedades locales de

flujo. A partir de esta metodología que acopla un análisis de CFD y el uso de una correlación adimensional, los autores compararon los datos de coeficiente de transferencia de masa, K_m , obtenidos con esta metodología y datos experimentales de K_m obtenidos en el laboratorio. Los resultados informados mostraron un error de descripción de hasta el 29 %. Esto es debido a que para determinar la velocidad de transporte de masa dentro de los reactores electroquímicos, es necesario conocer, además del K_m local, los gradientes de concentración locales en el reactor, y así poder asociar estos cambios locales, a la descripción del rendimiento global del reactor electroquímico. Es por esta razón que, en esta referencia, el modelo propuesto no fue comparado con el rendimiento y velocidad de transformación con el tiempo de electrólisis, para algún sistema electroquímico modelo.

Debido a la necesidad de implementar el uso de reactores electroquímicos en diferentes procesos de interés y a que la resolución de las ecuaciones fundamentales es una tarea muy compleja, se ha optado por simplificar los problemas mediante caracterizaciones experimentales (que involucran suposiciones acerca de los fenómenos de transporte y que son mencionadas en las secciones anteriores). Es por ello que en la literatura existen una gran cantidad de trabajos publicados en donde aborda la caracterización de la hidráulica (obtención del coeficiente de los coeficientes de dispersión axial D_{ax} y *radial* D_{ra}) y del transporte de masa (obtención del coeficiente de transporte de masa K_m) en reactores de flujo; sin embargo, éstos son determinados por separado, es decir, únicamente se estudia ya sea el comportamiento hidrodinámico (se estudia la obtención experimental de D_{ax}) [Trinidad and Walsh; 2006], o el transporte de masa en la reactor (K_m) [Ponce de León et al. 2006]. Estos estudios son sólo estudios de caracterización de fenómenos de transporte, y hasta donde el autor conoce, el acoplamiento de estas metodologías para describir la hidráulica y la velocidad de transporte de masa, no ha sido informado en la literatura,

Debido a que las descripciones hidráulicas y de transporte de masa son realizadas por separado, en los trabajos mencionados, es difícil comparar los modelos

informados, con los criterios de operación y por lo tanto con datos experimentales. Es por ello que se hace necesario plantear modelos paramétricos que involucren aspectos teóricos y experimentales basados en los fenómenos de transporte descritos en las secciones 2.3-2.5, que conjunten las descripciones hidráulicas y de transporte de masa, con el propósito de describir el comportamiento de reactores electroquímicos, y que puedan ser comparados con datos experimentales.

A continuación, se muestra el sistema que se pretende describir, en este trabajo de investigación así como también se propone un modelo matemático, con el propósito de interrelacionar los fenómenos involucrados en los estudios de caracterización

2.6.2 El reactor FM01-LC a escala de laboratorio.

En los reactores electroquímicos para aplicaciones sustentables es importante obtener altos rendimientos, con el propósito de que la operación sea eficiente para las aplicaciones de interés. Es por ello que además de elegir los materiales de electrodo idóneos, es importante seleccionar un diseño de celda o reactor electroquímico, en donde el transporte de masa sea lo más eficiente posible, tratando de evitar efectos de maldistribución de flujo de fluido, provocado por desviaciones del comportamiento ideal. Es bien conocido, de informes en la literatura, que un reactor que presenta un buen comportamiento hidráulico y de distribución de transporte de masa, es el reactor de tipo filtro prensa FM01-LC (De las siglas en inglés Filter Monopolar 01 Laboratory Cell, Figura 2.5) ya que el control de las condiciones de operación para obtener distribuciones de fluido y concentración no es muy complejo, aun utilizando varias geometrías de electrodo [Griffiths et al.; 2005, Walsh; 1998, Brown; 1993]. Estas características permiten obtener corrientes altas y potenciales menores; además, debido a la versatilidad de dicho reactor, los cambios de configuración y aumento del área electro-activa; mediante el uso de electrodos tridimensionales de mayor área específica (por ejemplo, mallas de metal estructuradas) no impactan de manera muy drástica en las características operacionales del reactor, contribuyendo así a la maximización

de potencia en la celda. La Figura 2.5 muestra una configuración típica de este tipo de reactores.

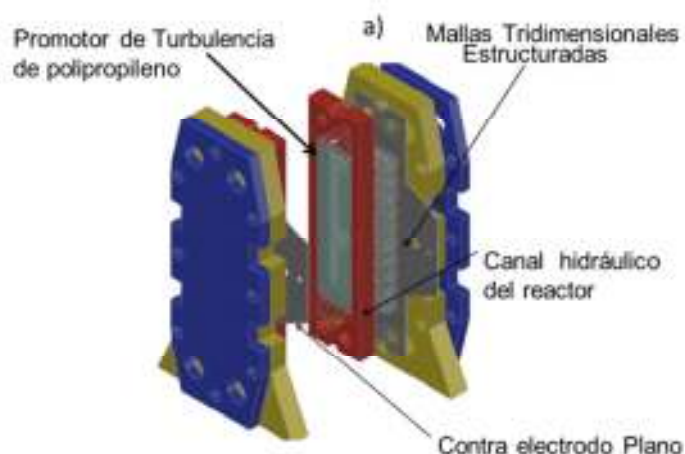


Figura 2.5. Reactor electroquímico monopolar tipo filtro prensa FM01-LC con una configuración geométrica típicamente utilizada [Walsh; 1998, Griffiths; 2005, Ponce de León; 2006]

Sin embargo, a pesar de la versatilidad en la operación de dicho reactor, se ha informado que bajo ciertas condiciones de operación [Bengoa; 1997], existen desviaciones importantes del comportamiento hidráulico de la celda, provocando que el transporte de masa y el rendimiento de dicha celda sean ineficientes.

Es por ello que durante el estudio de procesos electroquímicos a escala de laboratorio, un pequeño cambio de geometría en los electrodos empleados, condiciones de flujo y área electroactiva, involucra la modificación importante de los fenómenos de transporte. Cabe señalar que una descripción con correlaciones adimensionales, involucraría la realización de una gran cantidad de experimentos complejos de caracterización de transporte de masa, que requieren por lo tanto una inversión bastante costosa en recursos humanos, económicos y de tiempo de experimentación.

Por otro lado, el tipo de configuraciones utilizadas para mejorar y aumentar el transporte de masa al electrodo, está enfocado en la selección de configuraciones

con electrodos tridimensionales con el propósito de aumentar el área electroactiva. Debido a que las técnicas de resolución por CFD, resuelven las ecuaciones hidrodinámicas dentro de la geometría, la implementación de estas metodologías en electrodos tridimensionales, es compleja. Esto es debido a que el número de elementos discretizados, para resolver las ecuaciones, se eleva de manera importante en comparación con geometrías sencillas (por ejemplo placas paralelas). Esto es debido a que se requieren un número importante de estos elementos, en los detalles del electrodo tridimensional; por lo que los recursos de cómputo requeridos, también serían demasiado altos, y los tiempos de procesamiento se incrementarían de manera importante.

Debido a las limitaciones de las metodologías comúnmente utilizadas, en la descripción del comportamiento de reactores electroquímicos, particularmente asociadas con los fenómenos de transporte en el interior de la celda, se requiere el planteamiento y uso de modelos teórico-experimentales. Estos modelos son obtenidos a través del balance de materia y modo de operación, en el sistema estudiado; a continuación se presenta dicho balance.

2.6.3 Modo de operación en batch con recirculación.

Para poder realizar el balance de materia en el sistema electroquímico, es necesario definir en qué modo de operación trabajará el reactor FM01-LC en una situación real. Existen varios modos de operación de reactores químicos y electroquímicos, como son el modo de operación en continuo, batch, batch con recirculación, by-pass, entre otros [Levenspiel; 2003, Scott; 1995].

Una manera conveniente de llevar a cabo la operación de un reactor electroquímico de flujo tipo filtro prensa, es en un modo de operación batch con recirculación, cuyo esquema se muestra en la Figura 2.6.

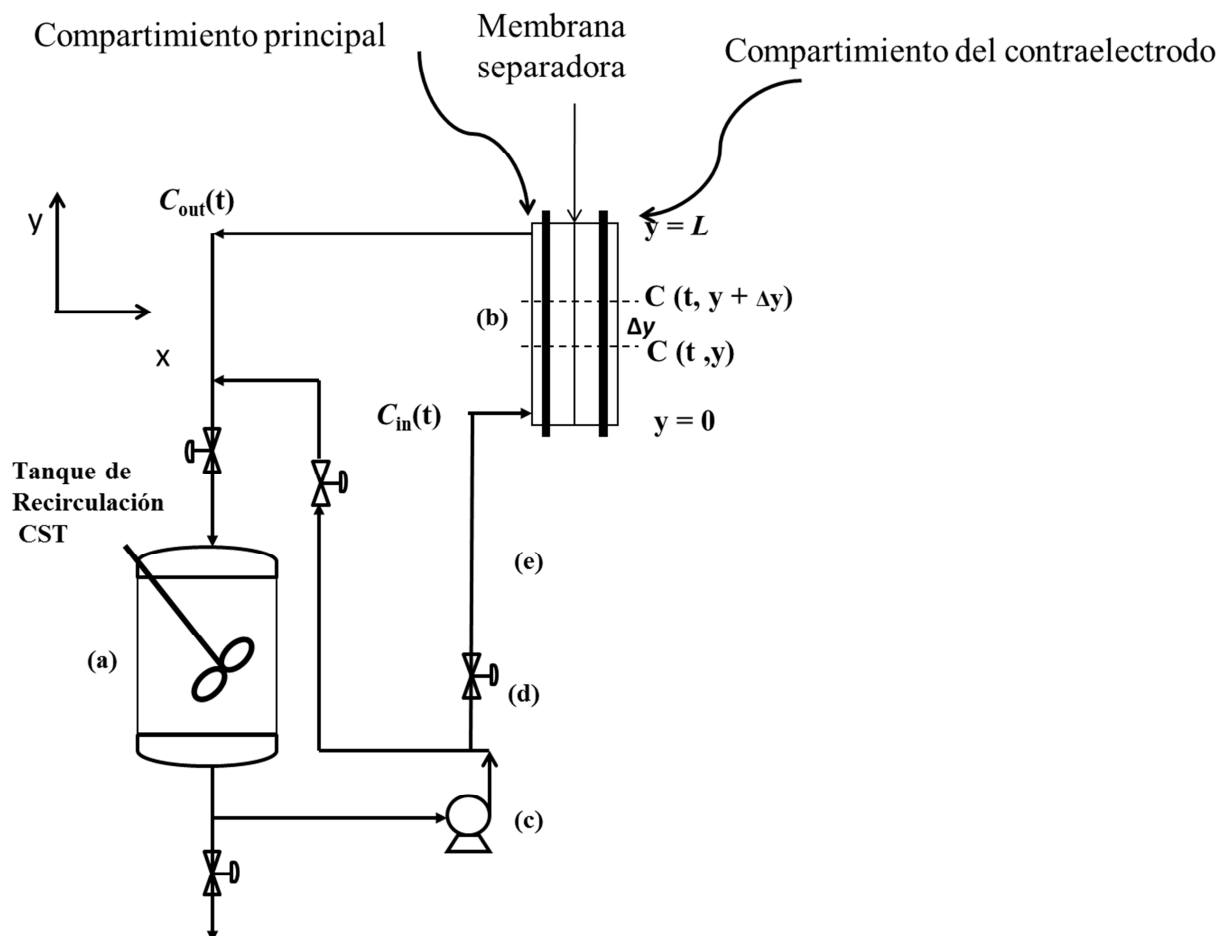


Figura 2.6. Esquema de un reactor FM01-LC funcionando en batch con recirculación

Este modo de operación es usado por varios procesos electroquímicos como la remoción de metales [Walsh; 2001], y el almacenamiento de energía en celdas de flujo tipo redox [Scamman et al.; 2005, Ponce de León et al.; 2006]. Esta configuración tiene entre otras ventajas, la de amortiguar las caídas de potencial a través de este tipo de reactores, ya que el cambio de concentración de la especie electroactiva se lleva a cabo de manera gradual en el reactor electroquímico; por lo que los cambios importantes de concentración, se llevan a cabo en el tanque CST.

En esta dirección, se han informado trabajos en la literatura, en el cual usan un sistema batch con recirculación y en el que el reactor electroquímico es un reactor FM01-LC. Por ejemplo Butrón-Vargas y colaboradores [Nava et al.; 2009],

emplearon el reactor FM01-LC en configuración de batch con recirculación para la oxidación de diversos compuestos orgánicos recalcitrantes. En este trabajo, se evaluó el grado de degradación de materia orgánica, conforme se lleva a cabo la variación del flujo volumétrico de recirculación. En este trabajo, las mediciones experimentales, se llevaron a cabo en el tanque CST de recirculación y mostraron que la velocidad de remoción depende de la naturaleza de los compuestos orgánicos a oxidar. Estos resultados no fueron comparados con ningún modelo en particular, debido a la complejidad de los mecanismos, y a que los autores, no disponían de un modelo confiable que describiera la operación de batch con recirculación, introduciendo las constantes globales del proceso de remoción.

Por otro lado, Trinidad y colaboradores [Trinidad et al.; 2008], utilizaron esta misma configuración con el propósito de llevar a cabo la degradación de compuestos orgánicos, mediante oxidación indirecta con soluciones de Ce(IV) generadas en el reactor FM01-LC. En este trabajo se informa que la producción experimental de Ce(IV) fue usada para validar un modelo, que considera al sistema de recirculación como un reactor operando en modo batch simple. Los resultados obtenidos mostraron que el modelo describió los resultados experimentales, en los primeros instantes, de la electrólisis; sin embargo a tiempos largos, el modelo en batch simple presentó una importante variación en sus predicciones, con respecto a los datos experimentales.

Cabe señalar que en estos trabajos, se consideró describir los datos experimentales de cantidad de especie electroactiva consumida durante el tiempo de electrólisis, con modelos que asemejan la operación de un reactor batch simple; a pesar de que las mediciones de cambio de concentración, se realizaban en el tanque de recirculación; por lo que en la mayoría de estos trabajos, los datos experimentales no son descritos de manera satisfactoria por dichos modelos. Esto es debido a que es necesario tomar en cuenta los balances de materia acoplados del reactor electroquímico y del tanque de recirculación.

Con el propósito de describir la operación de este tipo de sistemas de reactores electroquímicos de flujo, operando en modo batch con recirculación, en 1977

Walker and Wragg [Walker and Wragg; 1977], publicaron un trabajo relacionado a este tema, y que ha sido considerado, sólo recientemente, en la literatura [Nava et al.; 2006 Walsh; 1993 Scott; 1995]. Walker y Wragg propusieron dos modelos considerando un reactor FM01-LC, cuyo régimen de mezclado se encuentra en el caso ideal de flujo pistón y operando bajo condiciones de transporte de masa. El balance de materia en este reactor electroquímico se asocia con el balance en el tanque de recirculación. En este modelo, el término temporal, asociado al balance de materia en el reactor electroquímico, fue tomado en consideración o despreciado, según las suposiciones que se tomaran en cuenta, y que están asociadas con las condiciones de operación del sistema. El modelo empelado se describe por medio de las ecuaciones 2.34 y 2.35:

$$\frac{\partial C}{\partial y} - K_m a C = 0 \quad (2.34)$$

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{Q}{V_T} (C - C_e) \quad (2.35)$$

Donde C_e corresponde a la concentración de salida del tanque CST en mol cm^{-3} ; Q es el flujo volumétrico en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ V_T es el volumen del tanque CST en cm^3 .

Los autores de este trabajo, obtuvieron expresiones analíticas que permiten la evaluación de perfiles de concentración y valores de corriente límite, como función del tiempo. Hasta donde se realizó la búsqueda bibliográfica con respecto al modelado de estos sistemas, estas predicciones no fueron comparadas con datos experimentales.

Es por ello que en este trabajo, en primera instancia se obtuvieron resultados experimentales de concentración de la especie electroactiva en función del tiempo de electrólisis, en un reactor FM01-LC operando en batch con recirculación durante un proceso de electrooxidación de Tiourea bajo condiciones de corriente límite, y a un flujo de 0.2 LPM (ver más adelante sobre los detalles

experimentales) . Estos resultados fueron comparados con el modelo propuesto por Walker y Wragg descrito en las ecuaciones 2.34 y 2.35 (Figura 2.7).

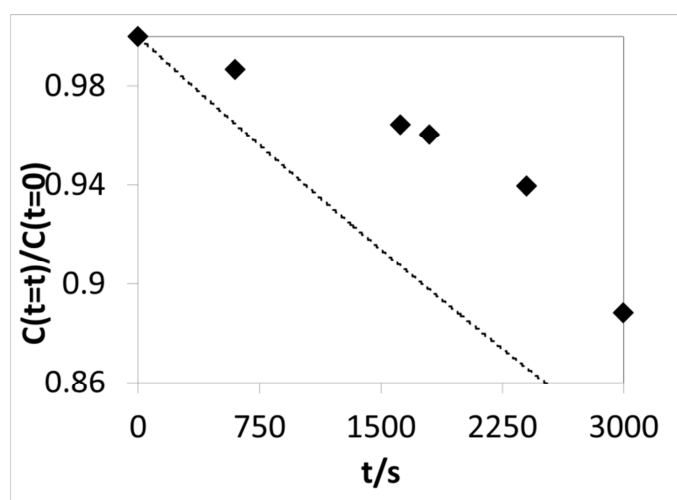


Figura 2.7. Comportamiento típico de los valores de concentración de tiourea en función del tiempo de electrólisis, en un reactor electroquímico FM01-LC, operando en batch con recirculación, con un flujo en el reactor de 0.2 LPM y aplicando un potencial de celda de 4.35 V. Los datos experimentales (puntos), son comparados con los datos que predice el modelo propuesto por Walker y Wragg (línea punteada).

Como se mencionó anteriormente, el diseño de los distribuidores, y canales del reactor FM01-LC, provoca fluctuaciones importantes en el campo de velocidad, causando desviaciones importantes del grado de mezclado de los elementos de fluido. Es por ello, que cuando se compara el modelo propuesto por Walker, que considera un grado de mezclado idéntico a flujo pistón (caso ideal), con los resultados experimentales del reactor FM01-LC, éstos no son descritos satisfactoriamente

Con el propósito de encontrar un modelo que describa de manera satisfactoria el comportamiento de la concentración y potencial en el reactor FM01-LC, a continuación se propone el balance de materia del sistema operando en batch con recirculación, tomando en cuenta las desviaciones de la idealidad que se presentan en el interior de dicho reactor electroquímico

2.7 Modelo propuesto para describir el comportamiento de un reactor FM01-LC, utilizando el acoplamiento de los modelos de dispersión axial y de el de tanque agitado en continuo (dispersión-reacción-CST)

Como se mencionó en secciones anteriores, el comportamiento y rendimiento de un reactor electroquímico se describe acoplando las ecuaciones 2.14, que representa el balance de la especie en la interfase de electrodo, 2.21 que representa el balance de materia de la especie electroactiva en la fase fluida y 2.33, que representa el balance de carga en el reactor FM01-LC y la caída de potencial por resistencia eléctrica de la solución. Estas ecuaciones se retoman a continuación:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = Kma(C - C_s) - k(\phi_m - \phi_s)C_s \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_{eff} \frac{\partial C}{\partial t} - D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - D_{ra} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = -K_m a(C - C_s) \quad (2.21)$$

$$k_{eff} \left(\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} \right) = -nFK_m a(C - C_s) \quad (2.33)$$

Como se mostró en la sección 2.6, el sistema que es de interés describir en este trabajo, es un reactor que opera en modo batch con recirculación, por lo que a este conjunto de ecuaciones es necesario acoplar el balance en el tanque de recirculación, que se encuentra expresado por la ecuación 2.35, y que se retoma a continuación:

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{Q}{V_T} (C - C_e) \quad (2.35)$$

Las condiciones a la frontera que delimitan el subdominio en el reactor electroquímico (Figura 2.6) para las ecuaciones de balance de materia en el reactor son:

$$y = 0 \quad u_{eff} C|_{0-} = u_{eff} C^{\infty}|_{0+} - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial y}|_{0+} \quad (2.36)$$

$$y = L \quad \frac{\partial C}{\partial y} = 0 \quad (2.37)$$

$$x = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (2.38)$$

$$x = S \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (2.39)$$

Donde C^{∞} es la concentración inicial de la especie electroactiva, en mol cm^{-3} de solución. Cabe señalar que la condición de entrada utilizada es la condición de frontera de Danckwerts para un recipiente cerrado-cerrado, que establece que la dispersión ocurrirá inmediatamente después de que el fluido ingresa a la zona de reacción, por lo que se utiliza la notación $u_{eff} C|_{0-} = u_{eff} C^{\infty}|_{0+} - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial y}|_{0+}$.

Para el balance de carga, Las condiciones a la frontera son:

$$y = 0 \quad \frac{\partial \phi_s}{\partial y} = 0 \quad (2.40)$$

$$y = L \quad \frac{\partial \phi_s}{\partial y} = 0 \quad (2.41)$$

$$x = 0 \quad \frac{\partial \phi_s}{\partial x} = 0 \quad (2.42)$$

$$x = S \quad \phi_s = \phi_{s0} \quad (2.43)$$

Es importante mencionar que ϕ_{s0} es determinado a partir de mediciones experimentales relacionadas con el valor E_{app} .

Por otro lado, con el propósito de acoplar el balance de materia en el reactor y el tanque de recirculación, se considera que la concentración de entrada al reactor FM01-LC es la concentración de salida del tanque C_e por lo que la condición 2.36 se expresa como queda expresada como:

$$y = 0 \quad u_{eff} C|_{0-} = u_{eff} C_e|_{0-} - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{0+} \quad (2.44)$$

Por otro lado para completar el set de ecuaciones, es necesario establecer las condiciones iniciales. Las condiciones iniciales de las ecuaciones 2.14 a, 2.21 y 2.41 se expresan como:

$$t = 0 \quad 0 > y > L \quad 0 > x > S \quad C_s = C_e = C = C^\infty \quad (2.45)$$

Este modelo descrito por las ecuaciones 2.14 a, 2.21, 2.33 y 2.41 describe en primera instancia el comportamiento y la concentración de la especie electroactiva en el reactor; así como la distribución de potencial en el reactor electroquímico. Es importante señalar que en electroquímica, la mayoría de los reactores electroquímicos operan en condiciones de sobrepotencial bastante alejado del potencial de equilibrio. Bajo esta consideración, se ha demostrado que el valor de la concentración en la superficie C_s llega a ser muy pequeño (por que el valor de la constante de velocidad de reacción en la superficie es muy grande) [McDonald, 1995], incluso se ha reportado que en sobrepotenciales mayores a 150 mV $C_s \rightarrow 0$. Bajo esta consideración se dice que el proceso electroquímico se encuentra limitado por transporte de masa por lo que el modelo presentado puede ser simplificado como se describe a continuación.

2.7.1 Modelo del reactor electroquímico FM01-LC bajo condiciones de proceso limitado por transporte de masa.

El desarrollo del modelo de dispersión-reacción-CST se obtiene proponiendo las siguientes consideraciones de operación en el reactor FM01-LC:

- a) Operación en flujo cruzado, es decir las líneas de corriente son perpendiculares a las líneas de flujo,
- b) Un sobrepotencial lejano del equilibrio es impuesto durante la medición de concentración de la reacción electroquímica estudiada, por lo que el proceso se encuentra bajo control de transporte de masa y en condiciones de corriente límite,
- c) La relación de longitud de reactor (L) con respecto al espesor de reactor (S), es mucho mayor que 1 ($L/S=8.42$), además, el uso de aditamentos internos, como lo son las mallas tridimensionales y el promotor de turbulencia permiten un mezclado perfecto en la dirección radial, por lo que se considera una distribución de concentración axial,
- d) El tanque de recirculación se encuentra perfectamente mezclado (CSTR) y
- e) No hay zonas considerables de baja velocidad en el reactor,
- f) El sistema es isotérmico.

Bajo estas consideraciones se ha demostrado que la concentración en la superficie del electrodo es despreciable o que $C_s=0$, por lo que no existen variaciones de C_s en la superficie del electrodo; de esta manera la ecuación 2.14 a se anula. Por otro lado, la concentración en el seno de la fase fluida dentro del reactor FM01-LC únicamente varía en la dirección axial [4], mientras que el cambio de potencial eléctrico se lleva a cabo en las direcciones axial y lateral debido a la resistencia que se genera en el espesor S del reactor electroquímico.

En primera instancia, se presenta el balance de materia, mediante el análisis de un elemento diferencial, en el reactor electroquímico FM01-LC (Figura 2.6). Dicho balance se encuentra descrito por la ecuación 2.21 y toma en cuenta: el término de acumulación de materia en el tiempo, la velocidad a la que está desapareciendo la especie electroactiva en el reactor electroquímico (y que se encuentra limitada por transporte de masa, determinada por el coeficiente K_m), el término de llegada de la especie electroactiva por convección (considerando un flujo pistón), y el término que cuantifica el grado de mezclado de los elementos de

fluido por el cual llega la especie electroactiva (cuantificado por el coeficiente de dispersión axial).

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - \frac{U_0}{\xi} \frac{\partial C}{\partial y} - K_m a C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.46)$$

La ecuación 2.46 es conocida como la ecuación de dispersión-convección que describe el transporte de masa y distribución de concentraciones en un reactor electroquímico, tomando en consideración, las desviaciones de la idealidad en el flujo (régimen hidrodinámico) y asumiendo que no existe dispersión lateral en dicho reactor [Bengoa, 1997], además de que las especies electroactivas no llegan por migración.

Por otro lado, la ecuación de balance de carga (ecuación 2.33), describe lo que se conoce como la distribución terciaria de potencial de solución, en función de las distribuciones de concentración y velocidades de reacción electroquímica. Con la consideración del límite por transporte de masa, se obtiene la siguiente expresión:

$$k_{eff} \left(\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} \right) = -nFK_m a C \quad (2.47)$$

Finalmente para completar el balance de materia en el sistema de tanque con recirculación, el balance en el tanque perfectamente agitado se describe con la ecuación 2.35.

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{Q}{V_T} (C - C_e) \quad (2.35)$$

Como se aprecia en el conjunto de ecuaciones propuestas (modelo de dispersión-reacción-CST), es posible describir el comportamiento de tres variables que son la concentración dentro del reactor (C), el potencial eléctrico de solución a través del reactor (ϕ_s), y la concentración en el tanque de recirculación CST (C_e). En el conjunto de ecuaciones presentado, las variables descritas no presentan una

independencia lineal, por lo que al cambiar el valor de una variable, el valor de las otras variables cambiará. Se dice que este tipo de sistemas, se encuentran física y matemáticamente acoplados y la solución de dichas ecuaciones debe de llevarse a cabo de manera simultánea. Además, el modelo propuesto requiere de una cantidad importante de características físicas del sistema; sin embargo, también se requiere de la cuantificación de comportamientos hidráulicos (D_{ax}) y de transporte de masa dentro de la celda (K_m). D_{ax} y K_m pueden ser obtenidos mediante el ajuste de las ecuaciones 2.35, 2.46 y 2.47; sin embargo, este ajuste puede hacer que el modelo propuesto pierda sentido físico. Con el fin de acotar el número de soluciones al ajuste del modelo, que permitan describir adecuadamente la operación del reactor electroquímico FM01-LC, en este trabajo se propone utilizar los valores del coeficiente de transporte de masa K_m y del coeficiente de dispersión axial D_{ax} evaluados experimentalmente, en la descripción fenomenológica del reactor electroquímico cuyo comportamiento se desea describir.

Es por ello es que en los capítulos subsecuentes (3 y 4) se abordará el tema de la caracterización de la hidráulica y del transporte de masa en el reactor electroquímico, con el propósito de obtener los parámetros D_{ax} y K_m de forma experimental, y de esta manera obtener una descripción más confiable de los procesos de reacción electroquímica que ocurren dentro del reactor.

Debido a esto, la descripción de la concentración y distribución del potencial a través del área del reactor, se puede llevar a cabo acoplando los balances de materia de la especie electroactiva, en el reactor electroquímico y en el tanque de recirculación; dichos balances se pueden acoplar a la ecuación de Poisson (ecuación 2.46), para determinar la distribución de potencial dentro del reactor FM01-LC.

3. Caracterización experimental de la hidráulica en el reactor FM01-LC (Obtención del parámetro D_{ax})

El conocimiento del patrón del fluido y grado de mezclado, en el reactor FM01-LC es esencial para determinar el grado de conversión y la selectividad durante una reacción electroquímica. Una manera de cuantificar dicho grado de mezclado, es mediante la obtención del coeficiente de dispersión axial (D_{ax}). Este coeficiente se encuentra asociado directamente con el grado de mezclado dentro del reactor de flujo, e indica si el patrón de fluido se encuentra en los casos ideales: flujo pistón (cuando $D_{ax} \rightarrow 0$), tanque perfectamente mezclado (cuando $D_{ax} \rightarrow \infty$) o si existen desviaciones de dichos comportamientos. En general en el caso de reactores de flujo, como el reactor FM01-LC, es recomendable que su patrón de flujo se encuentre cercano a un flujo pistón; sin embargo, en este reactor existen desviaciones importantes del caso ideal, debido al diseño mismo de la celda. Existen algunos casos, en donde la distribución de flujo, por efectos de dispersión radial o lateral, también llegan a ser importantes. Estos efectos son caracterizados por un coeficiente de dispersión radial D_{ra} .

Una técnica efectiva para determinar estas desviaciones de la idealidad, y por lo tanto conocer los coeficientes de dispersión axial y lateral D_{ax} y D_{ra} , es mediante la determinación experimental de curvas de distribución de tiempos de residencia (DTR). Un cuidadoso análisis de las curvas DTR experimentales en el reactor FM01-LC, a través de modelos teóricos de flujo no ideal, será importante para la predicción del grado de conversión en dicho reactor electroquímico.

El objetivo de este capítulo, tiene como finalidad estudiar los fenómenos de hidráulica y movimiento de fluido en el reactor FM01-LC mediante la metodología de obtención de la distribución de tiempos de residencia (DTR). Esto con el propósito de: cuantificar el grado de mezclado de los elementos de fluido en dicho reactor electroquímico y determinar los coeficientes D_{ax} y D_{ra} , utilizando 2 distintas configuraciones de área de electrodos y a distintas condiciones de operación de flujo.

3.1 Caracterización del patrón de flujo en los reactores FM01-LC

Recientemente, en distintos informes en la literatura, se han realizado grandes esfuerzos con el propósito de determinar los fenómenos relevantes de flujo dentro del reactor electroquímico FM01-LC, utilizando diferentes configuraciones de canal hidráulico y geometrías de electrodo. Por ejemplo, Trinidad y Walsh presentaron un estudio comparativo de las características hidráulicas del reactor FM01-LC (mediante estudios de DTR), utilizando diferentes geometrías de electrodo. Para analizar los datos experimentales, dichos autores consideraron tres modelos teóricos: el modelo de dispersión de flujo pistón o de flujo disperso (DPF), el modelo de suma de 2 fases de fluido (que consiste en considerar una fase de flujo estática y otra dinámica), y un modelo, derivado de este segundo, que ellos llamaron modelo de zonas rápidas y estancadas [Trinidad et al.; 2006].

Los autores concluyeron que utilizando un intervalo de velocidad promedio de flujo de 10.1 a 20.2 cm s⁻¹, pueden ser despreciables los siguientes fenómenos: las zonas incipientes de baja velocidad de fluido, los volúmenes estancados, las zonas de alta velocidad o canalamiento y las zonas de recirculación dentro del reactor FM01-LC. Dichos autores mencionan que a velocidades de flujo intermedia y baja se obtienen resultados similares; sin embargo, estos resultados no fueron mostrados en dicho informe.

Por otro lado, Bengoa et al., presentaron estudios de visualización de fluido y modelado de la DTR en el reactor FM01-LC, en modo no dividido y dividido por una membrana [Bengoa; 1997]. En este trabajo tres diferentes configuraciones de electrodo fueron usadas. El modelo seleccionado para analizar los datos de DTR experimental fue un modelo combinado de dispersión de flujo pistón, acoplado con un modelo de N-reactores de tanques en serie (DPF-N-CSTR) de la siguiente manera: el modelo de N-CSTR fue utilizado para ajustar los datos experimentales utilizados en la entradas y salidas del reactor electroquímico; mientras que en la zona de reacción, el modelo DPF fue utilizado. Dichos autores establecieron la influencia del diseño de los distribuidores de flujo de entrada y salida, en la obtención de las curvas experimentales DTR, y por lo tanto, en el establecimiento

de un patrón de flujo en el área de reacción. Esta particularidad del diseño de los distribuidores de flujo en el reactor FM01-LC fue previamente observada por Brown et al., en un estudio de obtención de coeficientes de transporte de masa locales.

Como se mencionó anteriormente, se han llevado a cabo varios estudios sobre el análisis de los patrones de flujo en el reactor FM01-LC; sin embargo estos estudios, en la mayoría de los casos, son llevados a cabo a altas velocidades de flujo y número de Reynolds ($120 < Re < 4000$); esto debido a que en este intervalo de Reynolds el patrón de flujo se asemeja a un caso ideal de flujo pistón. Es importante mencionar que, a pesar de que en estas condiciones de flujo turbulento, el patrón de fluido se acerca a un comportamiento ideal, varios procesos electroquímicos, debido a su naturaleza química, termodinámica y cinética, no se pueden llevar a cabo en estas condiciones de flujo. Es por ello que en muchas ocasiones es necesario operar el reactor de FM01-LC en condiciones de velocidad de flujo intermedias ($20 < Re < 120$) [Lapidus et al.; 2006]. A estas condiciones de velocidades de flujo, bajas e intermedias, los efectos que desvían el patrón de flujo del caso ideal, como son canalizaciones y zonas estancadas dentro del reactor electroquímico, se vuelven importantes, a pesar del uso de algunos dispositivos, para romper dichas zonas, como los promotores de turbulencia. En estas condiciones de flujo, y debido a que las desviaciones de flujo son más evidentes dentro del reactor FM01-LC, es necesario el uso de modelos que consideren dichas desviaciones con el propósito de describir de manera confiable el patrón de flujo dentro del reactor electroquímico.

A continuación se presentan los modelos que fueron seleccionados para llevar a cabo el análisis de las curvas DTR experimentales que fueron obtenidas durante el curso de esta investigación. Cabe señalar que estos modelos fueron tomados en cuenta basándose en que el estudio experimental será llevado a cabo en flujos intermedios para las dos configuraciones ($20 < Re < 400$).

3.2 Modelos diferenciales en el análisis de curvas de distribución de tiempos de residencia experimentales.

3.2.1 Modelo de dispersión axial para la determinación del D_{ax}

El denominado modelo de dispersión axial (ADM) es fundamentalmente un modelo desarrollado para caracterizar el mezclado en la dirección axial únicamente. En este modelo se propone que la dispersión del fluido dentro de las unidades de proceso, que se rige por una analogía con la ley de difusión de Fick, se superpone al flujo pistón. Así pues, además del transporte por el flujo volumétrico, cada componente de la mezcla se transporta a través de cualquier sección transversal del reactor a una velocidad que es una contribución por transporte molecular del trazador (término de dispersión). Considerando que se realiza la inyección instantánea de un pulso de trazador en el reactor, la siguiente expresión matemática en su forma *dimensional* representa adecuadamente el balance de materia del trazador [Froment y Bischoff, 1993].

$$\frac{\partial C_{trac}}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_{trac}}{\partial y^2} - u_{eff} \frac{\partial C_{trac}}{\partial y} \quad (3.1)$$

Donde C_{trac} es la concentración de trazador en moles de trazador por cm^3 de solución, D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, y u_{eff} es la velocidad efectiva en cm s^{-1} y se define de acuerdo a la ecuación 3.2.

$$u_{eff} = \frac{U_0}{\xi} \quad (3.2)$$

Donde U_0 es la velocidad de fluido superficial, y ξ es la fracción vacía dentro del canal hidráulico.

Las condiciones iniciales y a la frontera del modelo ADM son las siguientes (considerando condiciones de recipiente tipo cerrado-cerrado, detalladas más adelante):

$$t = 0; \quad C_{trac}(y, t = 0) = 0 \quad (3.3)$$

$$y = 0, C_{trac} = C_{trac}^{\infty} + D_{ax} \frac{\partial C_{trac}(0^+, t)}{\partial y}; \quad y = L, \frac{\partial C_{trac}(1^-, t)}{\partial y} = 0 \quad (3.4)$$

Utilizando las siguientes variables y números adimensionales definidos como:

$$C_{trac}^* = \frac{C_{trac}}{C_{trac}^{\infty}}; \quad Y = \frac{y}{L}; \quad \theta = \frac{tU_0}{\xi L}; \quad Pe = \frac{U_0 L}{\xi D_{ax}} \quad (3.5)$$

Cabe señalar que en este caso, la definición utilizada de velocidad efectiva es la velocidad superficial, entre la fracción vacía promedio del reactor electroquímico

$$u_{eff} = \frac{U_0}{\xi}.$$

El balance de trazador queda en su forma adimensional:

$$\frac{\partial C_{trac}^*}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_{trac}^*}{\partial Y^2} - \frac{\partial C_{trac}^*}{\partial Y} \quad (3.6)$$

Donde C_{trac}^* es la concentración del trazador adimensional y Pe , es el número de Peclet definido en 3.5 Considerando un sistema con fronteras cerrado-cerrado [Danckwerts; 1954] (es decir que el patrón de flujo en los distribuidores de entrada y salida sean cercanos a Flujo Pistón, (Figura 3.1), Las condiciones a la frontera son las siguientes:

$$Y=0, C_{trac}^* = 1 + \frac{1}{Pe} \frac{\partial C_{trac}^*(0^+, \theta)^*}{\partial Y}; \quad Y=1, \frac{\partial C_{trac}^*(1^-, \theta)^*}{\partial Y} = 0 \quad (3.7)$$

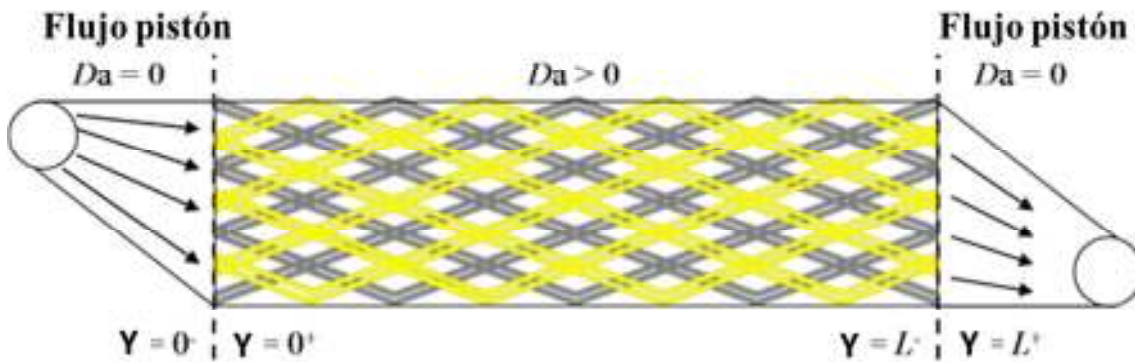


Figura 3.1. Esquema de las condiciones a la frontera de un recipiente cerrado-cerrado utilizadas del modelo ADM.

La condición inicial antes de que el trazador sea inyectado en la celda es:

$$\theta = 0; \quad C_{trac}^*(Y^*, \theta = 0) = 0 \quad (3.8)$$

Donde C_{trac} es la concentración del trazador en mol cm^{-3} , C_{trac}^∞ es la concentración del trazador al inicio del pulso, Y es la longitud adimensional, y es la coordenada axial, L es la longitud del reactor en cm, θ es el tiempo adimensional, t es el tiempo que dura el trazador dentro del reactor en s.

3.2.2 Modelo de flujo pistón disperso (MDAR)

Una descripción más exacta del patrón de fluido y que tiene un significado físico más confiable de distribución de flujo en la zona de reacción, es obtenida en función de las variaciones de concentración de trazador en las coordenadas espaciales del sistema.

Este se conoce como el modelo general de flujo pistón con dispersión (MDAR) [Bischoff and Levenspiel; 1962], que considera la variación del patrón de mezclado de partículas de trazador en las coordenadas representativas del sistema seleccionado. Considerando que se realiza la inyección instantánea de un pulso de trazador en el reactor, al igual que en el modelo ADM, la siguiente expresión matemática en su forma *dimensional* representa adecuadamente el balance de materia del trazador:

$$\frac{\partial C_{trac}}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_{trac}}{\partial y^2} - u_{eff} \frac{\partial C_{trac}}{\partial y} + D_{ra} \left(\frac{\partial^2 C_{trac}}{\partial x^2} \right) \quad (3.9)$$

Es posible expresar la ecuación 3.9 en su forma adimensional, utilizando las variables utilizadas para la adimensionalización del modelo ADM (ecuación 3.6) y utilizando las siguientes variables para la coordenada lateral x y el coeficiente D_{ra} :

$$X = \frac{x}{S}; \quad Pe_{ra} = \frac{U_0 L}{\xi D_{ra}} \quad (3.10)$$

Donde S es el espesor del canal hidráulico utilizado en el reactor FM01-LC y Pe_{ra} , es el número de Peclet lateral. Entonces, la ecuación que representa el modelo MDAR, queda de la siguiente forma [Bischoff and Levenspiel; 1962]:

$$\frac{\partial C_{trac}^*}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_{trac}^*}{\partial Y^2} - \frac{\partial C_{trac}^*}{\partial Y} + \frac{1}{Pe_{ra}} \frac{\partial C_{trac}^*}{\partial X} \quad (3.11)$$

Las condiciones la frontera son, las expresadas en las ecuaciones 3.7, para la coordenada axial Y , mientras que para la coordenada lateral X , las condiciones a la frontera son:

$$X = 0, C_{trac}^* = 1 + \frac{1}{Pe_{ra}} \frac{\partial C_{trac}^*(0^+, \theta)}{\partial X}; \quad X = 1, \frac{\partial C_{trac}^*(1^-, \theta)}{\partial X} = 0 \quad (3.12)$$

La condición inicial para la concentración de trazador es la establecida por la ecuación 3.7. Este modelo es una extensión del modelo ADM, y considera que la dispersión de los elementos de fluido será importante también en la dirección radial, provocando zonas de asimetría en las curvas DTR, asociadas con retraso de fluido.

3.2.3 Solución numérica de los modelos que describen la distribución de tiempos de residencia (DTR)

Las soluciones numéricas que describen el modelo ADM fueron implementadas en el software *FlexPDE* 6.06 versión académica. El paquete solucionador de este software utiliza elementos finitos para la solución, por lo que diferentes tamaños de paso y de malla fueron probados hasta que la solución fue independiente de dichas cantidades.

Para el caso del modelo MDAR, y debido a que se toma en cuenta el término de dispersión radial, el grado de complejidad de la ecuación 3.11 aumenta, por lo que la estrategia de resolución del modelo, es diferente a la del modelo ADM. Para ello se utilizó una combinación de los métodos de colocación ortogonal y elemento finito con el propósito de resolver los términos que consideran la dispersión axial.

Para resolver los términos que consideran la dispersión lateral, el espesor S se divide en 5 puntos de cálculo en la coordenada lateral para su resolución por colocación ortogonal y así promediar la respuesta global en el tiempo. Estos métodos fueron implementados en un programa ejecutable realizado en lenguaje FORTRAN 90TM por el Dr. Felipe López Isunza.

Los modelos descritos en las secciones 3.2.1-3.2.2 serán utilizados para describir el comportamiento experimental de las curvas DTR experimentales, con el propósito de evaluar el patrón de flujo dentro del reactor electroquímico y por lo tanto determinar el coeficiente de dispersión axial D_{ax} y el coeficiente de dispersión lateral D_{ra} . Cabe señalar que estos parámetros y particularmente D_{ax} es muy importante en la descripción del rendimiento de dicho reactor. La metodología para la obtención de estas curva DTR y los resultados obtenidos se muestran a continuación.

3.3 Configuraciones experimentales utilizadas en el reactor FM01-LC

Los estudios de caracterización hidráulica, para la obtención del coeficiente D_{ax} , se llevaron a cabo mediante la obtención experimental de la distribución de tiempos de residencia. Para llevar a cabo todos los estudios de caracterización experimental en este trabajo, se utilizó un reactor tipo filtro prensa FM01-LC (Figura 3.2 a). Con el propósito de no complicar demasiado el modelo propuesto, en este reactor se estudió sólo uno de los dos compartimentos, que se encuentran divididos por una membrana aniónica; asumiendo que durante la operación del reactor electroquímico, los dos compartimentos trabajarán bajo condiciones similares (dependiendo del proceso de interés). De este compartimento considerado, se construyeron dos configuraciones, que permiten trabajar con diferentes áreas electro-activas (Figuras 3.2 b y c).

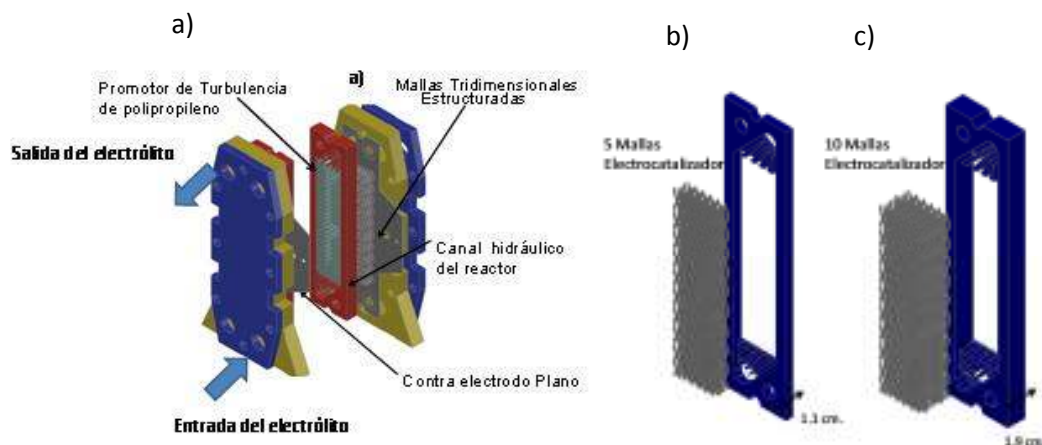


Figura 3.2. Reactor electroquímico utilizado para los estudios de caracterización. a) Esquema del Reactor FM01-LC, en modo dividido por membrana, b) Configuración de canal hidráulico con 5 mallas y un canal de 70.2 cm³. c) Configuración de canal hidráulico con 10 mallas y un canal de 121 cm³. La Figura no se encuentra a escala.

La primera configuración consiste en la utilización de 5 mallas de metal estructurado (Mallas Figura 3.2 b), mallas de titanio con una película de electrocatalizador preparada mediante el método pechini [Pechini; 1967], las dimensiones de esta configuración se muestran en la Tabla 3.1. Por otro lado, la segunda configuración consistió en la utilización de 10 mallas con el mismo electrocatalizador de la configuración 3.2b (Mallas Figura 3.2 c); cuyas dimensiones son mostradas en la misma Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resumen de dimensiones experimentales utilizadas en el reactor FM01-LC.

Longitud de Canal, L	16 cm
Altura de Canal, B	4 cm
Espesor de Canal, S	1.1 (5 mallas) y 1.9 (10 mallas) cm
Diámetro Equivalente, $d_e = 2BS/(B+S)$	1.62 (5 mallas) y 2.57 (10 mallas) cm
Promotor de turbulencia	Malla Tipo **LD = 11 mm.
Fracción Vacía, ξ	0.83 en ambos casos

Volumen del electrolito en el FM01-LC (BSL(1- ϵ))	12 (5 mallas) y 21 (10 mallas) cm ³
Temperatura	298 K
Dimensiones de la placa anódica	16 cm Largo, 4cm Ancho

Durante los estudios de caracterización y validación experimental, un promotor de turbulencia de polipropileno tipo LD, fabricado en la universidad, fue colocado junto con los electrodos tridimensionales platinizados, con el propósito de homogeneizar el flujo de fluido en la celda.

Como se mencionó anteriormente, estas configuraciones fueron empleadas para la obtención de todas las determinaciones y estudios de caracterización experimentales, por lo que en este capítulo y capítulos subsecuentes, sólo la metodología característica empleada para obtener los parámetros particulares de cada capítulo, será mencionada, estableciendo que el reactor electroquímico empleado, es el descrito en esta sección

3.4 Estudio de la hidráulica en el sistema FM01-LC (Obtención experimental de las curvas de distribución de tiempos de residencia, DTR y del coeficiente de dispersión axial D_{ax})

Como se mencionó en el capítulo 2, desde el punto de vista de modelado y diseño de reactores electroquímicos, es importante determinar, si el patrón de comportamiento de fluido y el grado de mezclado de las fases individuales está descrito por alguno de los límites ideales (flujo pistón o mezclado perfecto); o bien, si es necesario emplear un modelo de flujo no ideal para su descripción. En los reactores electroquímicos en operación, normalmente se encuentra una desviación del comportamiento ideal, que puede ser debida a varios factores como: el hecho de que no todas las moléculas permanecen el mismo tiempo en el reactor; por pérdidas de velocidad en las paredes del reactor, en las que el fluido prácticamente no se renueva; a que el flujo de alimentación, pasa directamente a la salida del reactor, sin existir mezclado con el resto del fluido del reactor

(desviación), entre otras. La cuantificación de estos efectos de flujo es posible mediante la obtención experimental de los parámetros llamados D_{ax} y D_{ra} .

Para la obtención de dichos parámetros es necesario llevar a cabo la medición de concentración de un trazador conforme pasa a través del reactor electroquímico. A partir de este experimento, se obtiene la curva de distribución de tiempos de residencia (DTR) de las fases fluidas dentro del reactor. Esta metodología se describe a continuación.

3.4.1 Obtención de los parámetros de hidráulicos en el reactor FM01, utilizando las configuraciones de canal de 5 y 10 mallas: Obtención de las curvas de distribución de tiempos de residencia.

La función de distribución de tiempos de residencia (DTR) se determinó experimentalmente mediante la técnica de estímulo-respuesta utilizando azul de dextrana como trazador; cabe señalar que este trazador es uno de los más utilizados en la obtención de curvas DTR [Jiménez et al.; 1988], debido a su alto peso molecular, baja capacidad de adsorción en las superficies sólidas y a su bajo coeficiente de difusión ($D_M = 1.058 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, 25°C, en agua). La técnica estímulo-respuesta consiste en introducir en un tiempo $t = 0$, un pulso de trazador en el fluido que entra al reactor, posteriormente se determina la concentración en los elementos de fluido a la salida del reactor en función del tiempo; la forma correcta de medir la concentración es por medio de sensores instalados en la tubería de flujo de salida (Figura 3.3). El método de muestreo utilizado fue el método de un punto de inyección y un punto de respuesta, debido a que, la forma de los distribuidores utilizados en el canal FM01-LC permiten un comportamiento del fluido en la entrada y salida del reactor, muy cercano a flujo pistón [Bengoa; 2000]; por lo que de primera instancia, no es necesario deconvolucionar dichos efectos. Por lo tanto una curva DTR global es suficiente para realizar el análisis y obtención de los parámetros deseados.

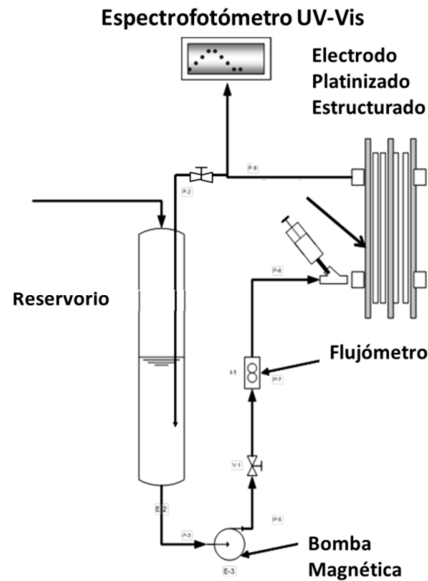


Figura 3.3 Dispositivo experimental para la determinación de las curvas DTR utilizando una entrada de pulso. El espectrofotómetro utilizado fue (Cary UV-Vis 50) y está conectado en línea al FM01-LC.

Cabe señalar que para transformar los datos de absorbancia a concentración del trazador, a la salida del reactor, se realizó una curva patrón en un espectrofotómetro Cary UV-VIS 50 a 645 nm de longitud de onda. Una vez que las curvas DTR son determinadas, los datos experimentales deben de ser comparados con el modelo de dispersión axial (ADM) y el modelo de dispersión MDAR, que han sido descritos en las secciones previas. El uso de estos modelos dependerá de la forma de la curva DTR

3.4.2 Ajuste de los parámetros empleados en los modelos AMD y MDAR

La descripción del comportamiento experimental de las curvas DTR a través de los modelos de AMD, MDAR requieren, para empezar el ajuste matematico, de un valor inicial del Pe_{ax} o D_{ax} (ecuaciones 3.6 y 3.11). Cabe señalar que para el caso del modelo MDAR (Ec. 3.11), el número de Peclet radial (Pe_{ra}) no pudo ser estimado de los datos experimentales, por lo que este parámetro será obtenido mediante el ajuste directo en el tiempo [Trinidad et al. 2006].

En primera instancia, el valor inicial a utilizar de Pe (D_{ax}) en la solución de los modelos ADM y MDAR, fue calculado a partir de la varianza adimensional de la curva de distribución de tiempos de residencia, mediante la siguiente ecuación [Levenspiel; 1999]:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\tau_{reac}^2} = 2 \left(\frac{D_{ax} \xi}{U_0 L} \right) - 2 \left(\frac{D_{ax} \xi}{U_0 L} \right)^2 \left[1 - \exp \left(- \frac{U_0 L}{D_{ax} \xi} \right) \right] \quad (3.13)$$

Donde σ_{θ}^2 es la varianza adimensional de la curva DTR experimental, σ_t es la desviación estándar estadística dimensional de la curva DTR experimental en s, y τ_{reac} es el tiempo de residencia promedio en el reactor FM01-LC en s.

Cabe señalar que debido a que el parámetro D_{ax} inicial se obtiene a partir de la información experimental arrojada por la curva DTR, no fue necesario el uso de correlaciones de dispersión de fluido en sistemas tridimensionales, para obtener dicho valor inicial.

Este valor inicial de D_{ax} fue introducido en la ecuación que describe el modelo ADM y MDAR (ecuación 3.6 y 3.11, utilizando la relación entre el D_{ax} y el Pe , de la ecuación 3.5) y la respuesta obtenida por dichos modelos, fue comparada con la respuesta experimental. De esta manera si la respuesta obtenida, no ajustaba la respuesta experimental, el valor de D_{ax} era variado hasta que la función de errores mínimos cuadrados era minimizada (S_{qrt} en ecuación 3.24).

$$S_{qrt} = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left(\frac{C_{i \exp}^* - C_{i calc}^*}{C_{i \exp}^*} \right)^2}{n}} \quad (3.14)$$

Donde S_{qrt} es la función de errores mínimos cuadrados, $C_{i \exp}^*$ es la concentración adimensional de trazador experimental obtenida por medio de la curva DTR experimental y $C_{i calc}^*$ es la concentración de trazador obtenida en la respuesta mediante la solución numérica del modelo ADM o MDAR. En el caso del Modelo MDAR, no se utilizó una expresión particular para estimar el coeficiente D_{ra} y éste fue ajustado directamente en el dominio de la coordenada temporal, a partir de los datos experimentales obtenidos.

3.5 Resultados del análisis de las DTR utilizando las configuraciones de canal de 5 y 10 mallas en el reactor electroquímico FM01-LC.

3.5.1 Resultados de las curvas DTR obtenidas experimentalmente y su comparación con el modelo ADM.

Con el propósito de evaluar la influencia del número de mallas estructuradas (variación del área electroactiva) dentro de la configuración de canal del reactor FM01-LC, los arreglos mostrados en las Figuras 3.2 b) y 3.2 c), 5 y 10 mallas, fueron consideradas.

Las curvas de distribución de tiempos de residencia experimentales, para las dos configuraciones son mostradas en las Figuras 3.4 y 3.5. Los flujos volumétricos que se consideraron en este informe son mostrados dentro de las Figuras.

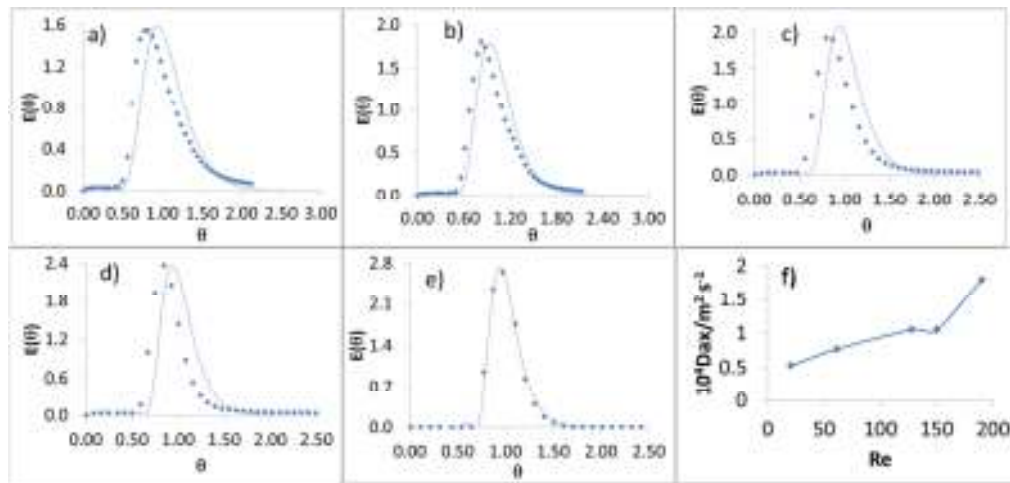


Figura 3.5. Curvas de distribución de tiempos de residencia DTR, en un reactor FM01 LC, para una configuración de canal hidráulico utilizando 10 Mallas. Los puntos corresponden a valores experimentales; mientras que las líneas continuas corresponden a la distribución construida con el modelo ADM. a) 0.2 LPM, b) 0.4 LPM, c) 0.6 LPM, d) 0.8 LPM, e) 1 LPM, f) tendencia del coeficiente de dispersión axial con respecto al número de Reynolds.

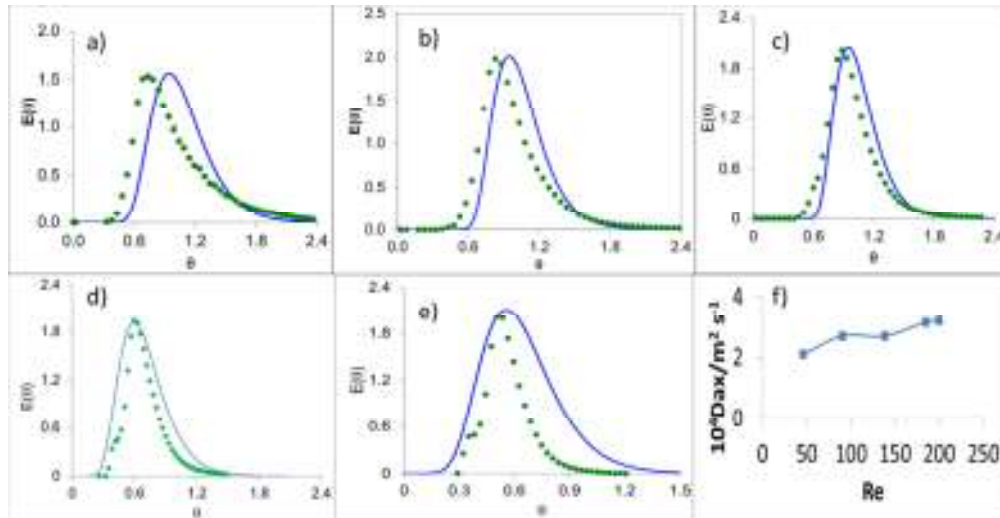


Figura 3.6. Curvas de distribución de tiempos de residencia DTR, en un reactor FM01 LC, para una configuración de canal hidráulico utilizando 5 Mallas. Los puntos corresponden a valores experimentales; mientras que las líneas continuas corresponden a la distribución construida con el modelo ADM. a) 0.05 LPM, b) 0.15 LPM, c) 0.2 LPM, d) 0.3 LPM, e) 0.4 LPM, f) tendencia del coeficiente de dispersión axial con respecto al número de Reynolds.

En lo que concierne a la forma de las curvas experimentales DTR; ésta depende de la configuración utilizada, ya que para el caso de una configuración con 10 mallas (Figura 3.4), las curvas son más anchas con respecto a las de la configuración de 5 mallas (Figura 3.5). Esto implica que los valores máximos de la distribución de edades son más altos en la configuración de 5 mallas. Esta diferencia está asociada a que los elementos de fluido tienen mayor interacción en la configuración de 10 mallas, donde el tiempo de residencia es mayor, con respecto al de 5 mallas. La forma angosta y con valores de distribución de edades altos, como en el caso del canal de 5 mallas, indica que los elementos de fluido salen mucho más rápido, debido a que, el máximo de la curva DTR, sale a tiempos adimensionales menores que uno ($\theta < 1$). Cabe señalar que en esta configuración, a altos flujos, el comportamiento del fluido tiende a ser tipo flujo pistón.

A bajos flujos volumétricos (Figuras 3.4 a-c y 3.5 a-c), son observadas marcadas zonas de retraso o coleo en las curvas DTR experimentales, que el modelo ADM no describen completamente. Esta zona de coleo comienza a desaparecer en los flujos de 0.6 LPM, para la configuración de 10 mallas (Figura 3.5 c); así como en

los flujos de 0.2 LPM, para la configuración de 5 mallas (Figura 3.6 b). En los flujos bajos, el coleo se encuentra relacionado con elementos de fluido que salen después del tiempo de residencia promedio. Este comportamiento de coleo está asociado a dos posibles causas. Una es la asimetría de los distribuidores de flujo utilizados, ya que en este caso, los elementos de fluido en las canaletas más cortas se desplazan a una mayor velocidad, ya que dichos elementos encuentran menor resistencia por obstáculos. Por otro lado, es posible que las interacciones entre los elementos de fluido y el electrodo tridimensional no sean suficientes, a bajos flujos, para causar retromezclado, provocando que los elementos de fluido se desplacen como fases heterogéneas (es decir que existan elementos de fluido que se muevan a velocidades muy diferentes). Cabe señalar que ambos fenómenos no son considerados en el modelo ADM.

Las predicciones con el modelo ADM, ajusta todos los flujos volumétricos con un error aceptable entre los datos experimentales y las predicciones. Particularmente a flujos de 0.8 y 1 LPM para la configuración de 10 mallas; así como el de 0.4 en la configuración de 5 mallas estos ajustes son totalmente satisfactorios. Este comportamiento implica que la presencia de zonas de baja velocidad o estancadas, disminuye considerablemente a altos flujos volumétricos.

Por otro lado, el análisis de los parámetros de ajuste obtenidos durante el análisis de las curvas DTR experimentales, permitirá un análisis cuantitativo del patrón de flujo dentro de reactor FM01-LC. Estos parámetros son mostrados en la Tabla 3.2, así como las tendencias de coeficiente de dispersión, obtenido con el modelo ADM son mostradas en las Figuras 3.5 f) y 3.6 f).

Tabla3.2 Parámetros obtenidos del mejor ajuste de las curvas experimentales de DTR, con el modelo ADM para las configuraciones de canal de 5 y 10 mallas.

Canal hidráulico con 10 mallas platinizadas				
$Q_v / \text{L min}^{-1}$	$u_{eff} / \text{m s}^{-1}$	Re^*	$10^4 D_{ax} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Pe_{ADM}
0.20	0.0057	20.40	0.53	17
0.40	0.0108	61.40	0.77	23
0.60	0.0165	128.0	1.05	25
0.80	0.0219	150.0	1.05	33
1.0	0.0271	190.0	1.8	40
Canal hidráulico con 5 mallas platinizadas				
$Q_v / \text{L min}^{-1}$	$u_{eff} / \text{m s}^{-1}$	Re^*	$10^5 D_{ax} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Pe_{ADM}
0.05	0.0023	46.20	2.15	17
0.15	0.0070	90.40	3.80	30
0.20	0.0094	138.6	2.75	54
0.30	0.0140	184.8	3.40	66
0.40	0.0187	200.0	3.80	79

*El número de Re fue calculado de acuerdo a la definición de Kreysa para electrodos tridimensionales [Wendt y Kreysa; 1998] $Re = \frac{U_0 d_e}{\nu(1 - \varepsilon)}$

Con respecto a la tendencia del coeficiente de dispersión con respecto del flujo volumétrico (representado por el Re_p), se obtuvo, que dicho coeficiente aumenta ligeramente conforme el Reynolds aumenta para ambas configuraciones. Este comportamiento, fue similar al que fue observado por Bengoa et al., en una celda de flujo similar al FM01-LC [Bengoa et al.; 1996]. Esta tendencia se encuentra asociada a efectos de los distribuidores de entrada y salida en la distribución de flujo en la “zona de reacción”, dentro del reactor electroquímico. Independientemente de estos efectos, es de esperar que el coeficiente D_{ax} disminuya conforme el Pe_{ax} y la velocidad aumentan. Sin embargo cabe señalar que debido a que Pe_{ax} se encuentra relacionado de manera directamente proporcional con la velocidad efectiva u_{eff} , este aumenta conforme aumenta de manera natural con Re_p . Por otro lado en sistemas que involucran fases líquidas se ha observado que el coeficiente D_{ax} aumenta con la velocidad en lechos

tridimensionales, indicando que el retromezclado en la dirección axial aumenta conforme aumenta la velocidad efectiva [Carberry, 1976].

Por último los coeficientes de dispersión fueron mayores utilizando la configuración de 5 mallas, que en la configuración de 10 mallas. Este hecho puede estar asociado a la interacción de los elementos de fluido en ambas configuraciones.

Una comparación de los parámetros, para cada una de las configuraciones arroja que a Número de Reynolds similares, los valores de ajuste son diferentes. Este hecho sugiere que el patrón de flujo depende de manera importante de la configuración utilizada, así como del área electroactiva.

Las diferencias en la rugosidad de los electrodos y el número de mallas en cada configuración, también contribuyen en los valores de ajuste obtenidos. Esto es demostrado, utilizando electrodos con la misma estructura, pero sin rugosidad provocada por el ataque químico necesario para llevar a cabo el método de recubrimiento Pechini [Rivera et al; 2010].

Finalmente, los números de Peclet, Pe , para las configuraciones de 10 y 5 mallas, se incrementan, conforme Re_p se incrementa. Cabe señalar que los valores de Pe para la configuración de 5 mallas, donde el canal de flujo es más delgado, son más grandes, que en la configuración de 10 mallas. Este hecho indica que, como se intuyó cualitativamente, el comportamiento de fluido en esta configuración de 5 mallas, tiende a un flujo pistón a altos Re_p , mejorando este efecto debido a la presencia de la malla tipo promotor de turbulencia. Los números de Pe determinados en este informe, son muy similares a los informados en la literatura [Bengoa; 1997], para electrodos tridimensionales, en un reactor trabajando en modo dividido, ya que los valores promedio de Pe encontrados en dicho trabajo son de ($Pe = 100 \pm 18$), utilizando un grosor de canal de 0.64 cm y un intervalo de Reynolds ($700 < Re < 1100$), además de un promotor de turbulencia tipo LD.

3.5.2 Resultados de los ajustes con el modelo MDAR Configuración de 5 y 10 mallas.

Las curvas de ajuste de las distribuciones de tiempos de residencia experimentales con el modelo MDAR, para las dos configuraciones son mostradas en las Figuras 3.7 y 3.8. Los flujos volumétricos que se consideraron en este informe son mostrados dentro de las Figuras.

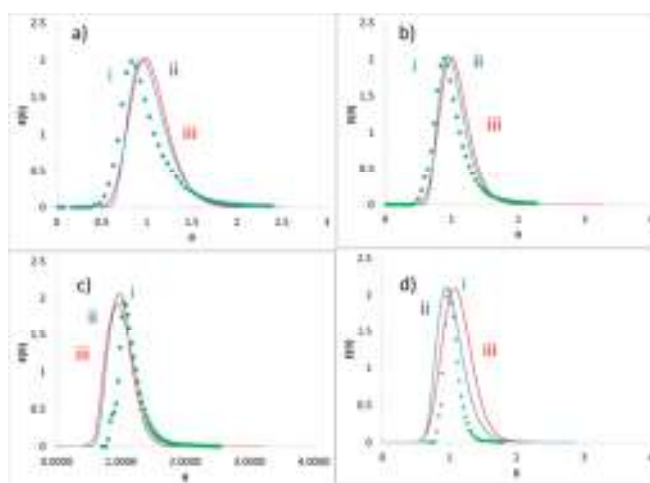


Figura 3.7. Curvas de distribución de tiempos de residencia DTR, en un reactor FM01 LC, para una configuración de canal hidráulico utilizando 5 Mallas. Los puntos corresponden a valores experimentales (i); mientras que las líneas continuas (iii) corresponden a la distribución construida con el modelo MDAR. Estas distribuciones se comparan con las construidas con el modelo ADM (ii). a) 0.15 LPM, b) 0.2 LPM, c) 0.3 LPM, d) 0.4 LPM.

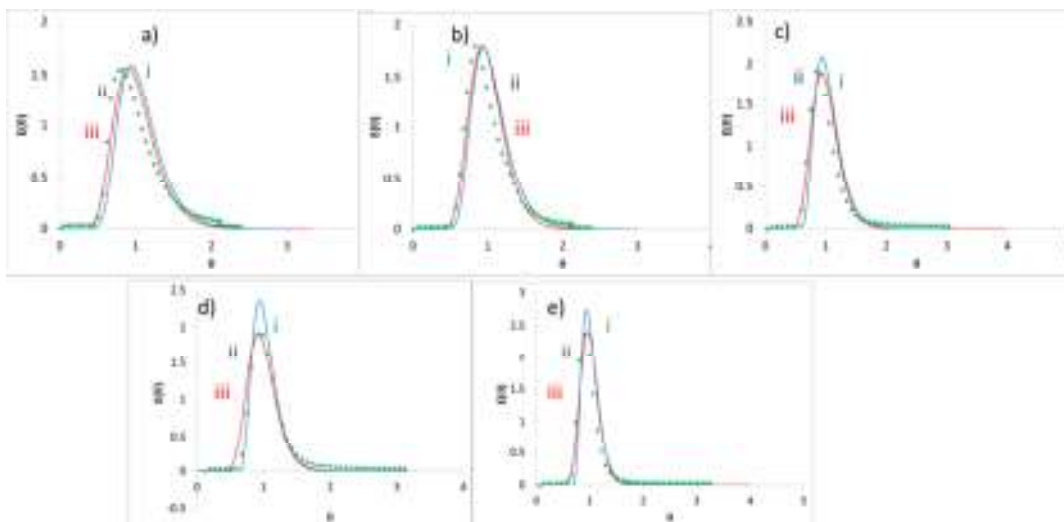


Figura 3.8. Curvas de distribución de tiempos de residencia DTR, en un reactor FM01 LC, para una configuración de canal hidráulico utilizando 10 Mallas. Los puntos corresponden a valores experimentales (i); mientras que las líneas continuas (iii) corresponden a la distribución construida con el modelo MDAR. Estas distribuciones se comparan con las construidas con el modelo ADM (ii). a) 0.2 LPM, b) 0.4 LPM, c) 0.6 LPM, d) 0.8 LPM, e) 1 LPM.

El uso del modelo MDAR para la descripción de las interacciones entre los elementos de fluido y el electrodo tridimensional, se propuso en este trabajo con el propósito de atribuir a fenómenos físicos evidentes las desviaciones del flujo ideal, como es el caso de la dispersión radial.

A pesar de que este modelo es más complejo, en su solución numérica, por el hecho de que en el modelo MDAR se consideran efectos de dispersión lateral, las predicciones construidas con este modelo ajustan de manera poco satisfactoria las curvas DTR experimentales, coincidiendo en la mayoría de los casos con las descripciones hechas por el modelo AMD para las dos configuraciones tanto la de 5 como para la de 10 mallas. Este comportamiento implica que la dispersión radial no tiene un efecto importante en las desviaciones del grado de mezclado de fluido, dentro del reactor FM01-LC. Cabe señalar que debido a problemas de cómputo detectados durante el uso del solucionador programado en FortranTM, no se pudo calcular el flujo volumétrico de 0.05 LPM.

Los parámetros de ajuste obtenidos durante el análisis de las curvas DTR experimentales, se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla3.3 Parámetros obtenidos del mejor ajuste de las curvas experimentales de DTR, con los modelos MDAR y ADM, para las configuraciones de canal de 5 y 10 mallas.

Canal hidráulico con 10 mallas platinizadas								
$Q_v / \text{L min}^{-1}$	$u_{eff} / \text{m s}^{-1}$	Re_p^*	$10^4 D_{axMDAR} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Pe_{MDAR}	$10^4 D_{rad} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Pe_{rad}	Pe_{ADM}	$10^4 D_{axAMD} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
0.20	0.0057	20.40	0.47	20	2.11	1.5	17	0.51
0.40	0.0108	61.40	0.9	35	2.53	2.5	23	0.76
0.60	0.0165	128.0	1.15	40	0.023	50	25	1.03
0.80	0.0219	150.0	1.35	43	0.023	50	33	1.01
1.0	0.0271	190.0	1.8	68	0.023	50	40	1.7
Canal hidráulico con 5 mallas platinizadas								
$Q_v / \text{L min}^{-1}$	$u_{eff} / \text{m s}^{-1}$	Re_p^*	$10^4 D_{axMDAR} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Pe_{MDAR}	$10^4 D_{rad} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Pe_{rad}	Pe_{ADM}	$10^4 D_{axAMD} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
0.15	0.0070	90.40	2.0	19	0.047	10	17	2.15
0.20	0.0094	138.6	3.5	42	0.047	10	30	3.80
0.30	0.0140	184.8	3.4	40	0.047	10	54	2.75
0.40	0.0187	200.0	4.1	57	0.047	10	66	3.40

Llevando a cabo la comparación de los parámetros, para cada una de las configuraciones arroja que como se observó en la sección anterior, a Número de Reynolds similares, los valores de ajuste son diferentes. Este hecho sugiere que el patrón de flujo depende de manera importante de la configuración utilizada.

Se observa que los coeficientes de dispersión axiales, así como los Peclets obtenidos mediante el uso del modelo MDAR, son similares a los obtenidos por el modelo AMD, indicando que en este sistema en particular (reactor FM01-LC con ambas configuraciones), la dispersión radial no tiene influencia importante en los datos de las DTR obtenidas experimentalmente. Este comportamiento sugiere que los fenómenos de coleo y canalizaciones de fluido no se encuentran asociados a

un efecto de disminución de velocidad solamente por efectos de dispersión radial, sino que se encuentran determinados por algunos otros fenómenos de retromezclado provocado por la geometría de las mallas y los aditamentos internos utilizados. Cabe señalar que aunque dichos fenómenos no se conocen con precisión existen modelos que son capaces de describir dichos comportamientos a través del planteamiento de consideraciones adicionales en las zonas de flujo que provocan el retraso de elementos, así como las zonas de canalización [Rivera et al., 2010; Trinidad et al., 2006; González-García et al., 2002].

Finalmente, a pesar de que los resultados obtenidos con los modelos MDAR y AMD, coinciden en muchos casos, la diferencia en los valores de Pe y D_{ax} pueden ser debidas a las diferencias en la rugosidad de los electrodos y el número de mallas en cada configuración, como ya se había mencionado en la sección anterior.

Por otro lado, la tendencia de los números Pe obtenidos con el modelo MDAR, para las configuraciones de 10 y 5 mallas, son similares a las obtenidas con el modelo AMD ya que estos incrementan, conforme Re se incrementa. Esto en parte se debe a que el retromezclado de la fase fluida aumenta conforme aumenta u_{eff} como fue establecido en la sección anterior.

Los resultados obtenidos a través del análisis de datos experimentales de curvas DTR con modelos teóricos, sugiere que el patrón de flujo depende de manera importante de condiciones de diseño del reactor, como son el grosor del canal, la cantidad del área electroactiva presente en el reactor; así como, de la presencia de un promotor de turbulencia. Cuando el espesor de canal es de 1.1 cm (configuración con 5 mallas), con el promotor de turbulencia instalado, el patrón de flujo se comporta como flujo tipo pistón a altos valores de flujo ($Q_v > 0.2$ LPM). Cuando el espesor de canal aumenta a 1.9 cm con 10 mallas en su interior, y promotor de turbulencia instalado, el retromezclado de la fase fluida disminuye,

aumentando el grado de dispersión de flujo, causando una disminución del número Pe .

Hasta este momento, en el desarrollo de este trabajo de investigación se estudiaron, las metodologías de obtención de las curvas experimentales DTR y su análisis con los modelos teóricos ADM y MDAR, con el propósito de obtener el coeficiente de dispersión axial D_{ax} . Cabe recordar que este parámetro es esencial en la hipótesis propuesta en este trabajo de investigación, ya que el valor de dicho parámetro interviene en el balance de materia dentro del reactor FM01-LC (Ecuación 2.46) que se propone para la descripción y predicción de los perfiles de concentración y potencial en dicho reactor (capítulo 2 sección 2.7). La predicción de los perfiles de concentración y potencial dentro del reactor FM01-LC permitirá predecir la conversión en este reactor electroquímico operando en batch con recirculación y cuyo modelo se encuentra establecido por las ecuaciones 2.35, 2.46, 2.47. Cabe señalar que la obtención experimental de este parámetro, por una técnica efectiva como es la obtención de curvas DTR, permitirá una mejor descripción del comportamiento experimental del reactor electroquímico FM01-LC. Sin embargo, otro parámetro importante en la descripción del rendimiento del reactor, es el término de velocidad de reacción electroquímica de la ecuación 2.21, y que se encuentra determinado por el coeficiente de transporte de masa K_m . El siguiente capítulo aborda justamente la obtención experimental de este parámetro, que también tiene una contribución importante en el rendimiento del sistema electroquímico aquí propuesto, por lo que la obtención experimental de dicho parámetro, permitirá obtener descripciones confiables de los datos experimentales obtenidos en el reactor electroquímico FM01-LC, en modo batch con recirculación.

4. Obtención de los coeficientes de transporte de masa (K_m) en el reactor FM01, utilizando configuraciones de 5 y 10 mallas: Correlación tipo $Sh=aRe^bSc^{0.33}$.

En este capítulo, se lleva a cabo la caracterización del transporte de masa en el reactor electroquímico FM01-LC considerando varias etapas. En primer lugar, se determina el área electroactiva de los electrocatalizadores empleados, mediante un estudio de voltamperometría cíclica. Esto debido a que el método de preparación de películas electrocatalizadoras aumenta la rugosidad de las mallas empleadas como electrodos tridimensionales. Una vez que el área electroactiva ha sido determinada, se procede a la realización de curvas de polarización Corriente muestreada-Potencial (Curvas I-E), en el reactor FM01-LC, con un sistema de reacción electroquímica modelo (reducción de ferricianuro a ferrocianuro). Esto se lleva a cabo con el propósito de determinar la corriente límite en el reactor, a distintas condiciones de flujo y en ambas configuraciones de 5 y 10 mallas. Finalmente los resultados obtenidos, son analizados matemáticamente para obtener una correlación adimensional, del tipo $Sh=aRe^bSc^{0.33}$, con el propósito de evaluar el K_m a diferentes condiciones de flujo volumétrico.

4.1 Estimación del área electroactiva del electrocatalizador platinizado.

En electrodos tridimensionales estructurados y recubiertos con películas platinizadas, es difícil llevar a cabo la medición directa del parámetro de área efectiva; por lo que se requieren técnicas especializadas para determinar dicho parámetro.

Una de estas técnicas es la medición del área efectiva, a través de la medición de corriente, durante un experimento de microelectrólisis. Esta metodología consiste, en estudiar la respuesta corriente-tiempo en el electrocatalizador empleado, de un sistema modelo bien estudiado (se requiere conocer todos los parámetros físicos y químicos de dicho sistema). Una vez que se obtienen los resultados de dichas

técnicas, éstos se ajustan a las ecuaciones características de la técnica seleccionada, y se obtiene el área activa.

En este trabajo se decidió utilizar la técnica de voltamperometría cíclica (VC) en un sistema modelo de la oxidación de ferrocianuro a ferricianuro y cuya estequiometría está descrita por la ecuación 4.1:



4.1.1 Metodología y Resultados de estimación de área electroactiva.

Para la técnica de microelectrólisis se utiliza sólo un rombo (1 cm^2 de área geométrica) de la malla de electrocatalizador platinizado (Ánodo electrocatalizador Figura 3.1 b y c). Se lleva a cabo un estudio voltamperométrico de una solución de $0.025 \text{ M } [Fe(CN)_6]^{4-}$ en $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturados de sulfatos, SSE (Hg_2SO_4/K_2SO_{4sat}). La VC se lleva a cabo, iniciando el barrido de potencial, desde el potencial de circuito abierto (OCP) hacia potenciales más negativos, hasta un potencial de -600 mV vs. SSE , invirtiendo la dirección del barrido de potencial, hacia un potencial de 400 mV vs. SSE , a diferentes velocidades de barrido (4.1)

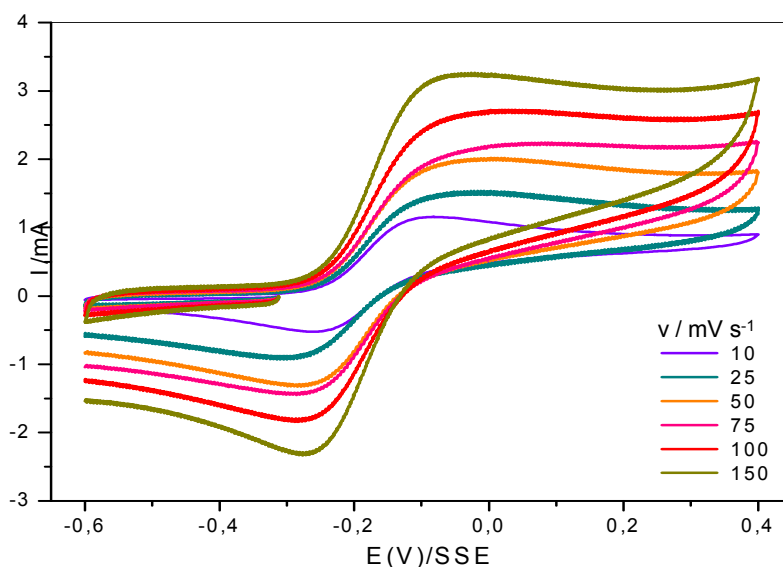


Figura 4.1. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución 0.025 M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en 0.5 M Na_2SO_4 sobre un electrodo de carbón vítreo a 25 °C y diferentes velocidades de barrido (mostradas en la Figura). El barrido se inicia desde el OCP.

Los voltamperogramas obtenidos muestran, en la parte catódica, un pico a un potencial de -260 mV, y en la parte anódica, se observa otro pico a un potencial en -150 mV (Figura 4.1). Estos picos están asociados al proceso reducción oxidación del par redox Fe (III)/Fe (II) reacción 4.1.

De la Figura 4.1, se observa que los picos en ambos lados del voltamperograma son angostos, indicando que el proceso de transferencia de carga se lleva a cabo rápidamente. A partir de estos voltamperogramas es posible obtener de manera experimental la corriente de pico (corriente máxima en la dirección de oxidación y/o reducción). La ecuación de Randles-Sevick (Ecuación 4.2), relaciona la corriente de pico con el área efectiva del electrodo y la velocidad de barrido y que se obtiene a partir de la solución de las ecuaciones de la segunda ley de Fick, para voltamperometría cíclica [Bard; 2001].

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_i^{1/2} C^\infty v_s^{1/2} \quad (4.2)$$

Donde i_p , es la corriente de pico en Amperes (A), T es la temperatura en K, R es la constante de los gases ideales, A es el área efectiva del electrocatalizador en cm^2 , v_s es la velocidad de barrido a la que se lleva a cabo los voltamperogramas, en V s^{-1} , D_i es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y C^∞ corresponde a la concentración de la especie electroactiva en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Cabe señalar que, debido a que el sistema modelo utilizado ecuación 4.1, ha sido bien estudiado, los parámetros n (electrones intercambiados) y D_i (coeficiente de difusión) son conocidos. Entonces, de la pendiente obtenida a partir de una gráfica i_p vs. $v_s^{1/2}$ (Figura 4.2), es posible conocer el área efectiva de un rombo de malla de electrocatalizador.

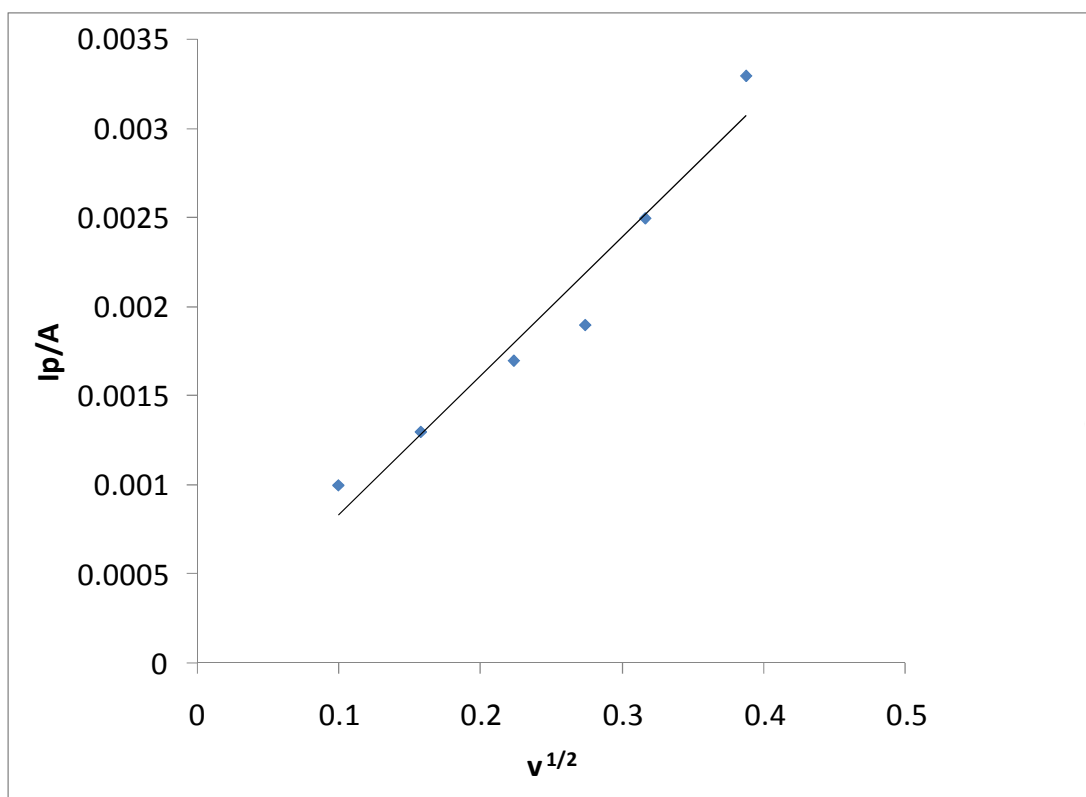


Figura 4.2. Correlación lineal de la corriente de pico vs. la velocidad de barrido obtenida a partir de los experimentos de voltamperometría cíclica mostrados en la Figura 4.1

El área efectiva estimada de un rombo de malla con electrocatalizador platinizado es mostrada en la Tabla 4.1. Dicha área efectiva es calculada para el total de las 5 y 10 mallas, que son utilizadas en el reactor prototipo FM01-LC (4 x 16 cm, en cada malla), considerado en este trabajo.

Tabla 4.1. Área efectiva estimada en los electrocatalizadores EP16-8. El coeficiente de difusión para $D_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$ fue $2.65 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [Nicolick et al.; 2000].

No Rombos	Área efectiva / cm^2
1 rombo	0.62
1 malla (80 rombos aprox)	49.3
5 mallas (400 rombos aprox)	246.5
10 mallas (800 rombos)	493

4.2 Determinación del coeficiente de transporte de masa K_m .

4.2.1 Metodología experimental

La caracterización del transporte de masa en el reactor electroquímico FM01-LC con electrodos tridimensionales estructurados, fue llevada a cabo, al igual que la determinación del área efectiva, con el sistema de reacción electroquímica modelo de reducción de Ferricianuro a Ferrocianuro (Ecuación 4.1), que es ampliamente usado en la literatura para caracterizar el transporte de masa en reactores electroquímicos en régimen de convección-difusión [Rodriguez, 1999; Ponce de León et al., 2006]. Esta técnica consiste en medir la corriente límite en un intervalo de diferentes condiciones de flujo volumétrico. La concentración de la especie electroactiva (ion ferricianuro) fue 5 mM (en forma de ferricianuro de potasio). Con el propósito de asegurar que la velocidad de la reacción anódica llevada a cabo en el contraelectrodo (Oxidación de ferrocianuro en ferricianuro) nunca sea la reacción limitante en el proceso, el ferrocianuro de potasio estuvo presente en exceso. En la literatura ha sido sugerido que una relación de ferrocianuro/ferricianuro de 5:1 en solución es suficiente para asegurar que la reacción de oxidación no sea limitante; por lo que la concentración de ferrocianuro

en estos estudios fue de 25 mM. Se añadió 1 M NaSO₄ como electrolito soporte, con el propósito de eliminar las contribuciones al flux de la especie electroactiva, por efecto de migración de ésta [Newman; 1993]

Con el propósito de obtener las curvas I-E en las configuraciones de 5 y 10 mallas, se siguió la estrategia descrita en la Figura 4.3. Una serie de pulsos de potencial son aplicados en el compartimiento estudiado del prototipo FM01-LC, empezando del potencial de circuito abierto (~200 mV vs. SSE, sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$), en un intervalo de potencial de -200 mV < E < -500 mV vs. SSE durante 30 segundos con incrementos de 25 mV. Este intervalo de potencial fue obtenido a partir de experimentos de voltamperometría cíclica sobre un electrodo de disco de electrocatalizador (similares a los de la figura 4.1). Este programa de pulsos es aplicado en cada una de las configuraciones utilizadas a diferentes flujos, dependiendo de cada configuración (Tabla 4.2). A partir de las curvas corriente-tiempo obtenidas, las curvas de corriente muestreada vs. potencial catódico (I-E), fueron construidas a un tiempo de muestreo $t=15$ s (Figura 4.4).

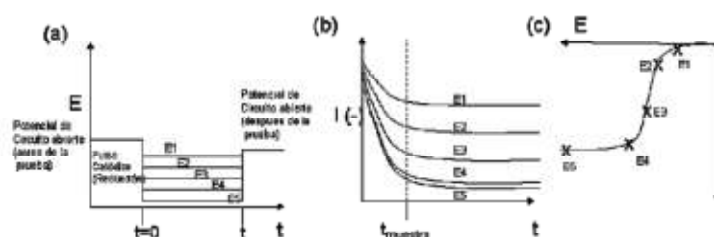


Figura 4.3 Esquema de la metodología para la construcción de las curvas I-E en el prototipo FM01-LC. a) programa de potencial aplicado. b) curvas de respuesta corriente-tiempo. c) curva I-E construida a partir de las respuestas corriente-tiempo, el parámetro Km es evaluado de la zona de corriente límite (donde la corriente no depende del potencial).

Tabla 4.2 Flujos utilizados, en LPM y su correspondiente Re_p , para cada configuración empleada en el reactor FM01-LC.

Flujos Configuración 5 Mallas	Re_p 5 mallas*	Flujos Configuración 10 Mallas	Re_p 5 mallas
0.05 LPM	46.2	0.2 LPM	20.5
0.1 LPM	92.5	0.4 LPM	41
0.2 LPM	138.7	0.6 LPM	61.5
0.3 LPM	184.9	0.8 LPM	82
0.4 LPM	369.9	1 LPM	102.5

*Los Re_p fueron calculados como: $Re_p = \frac{U_0 d_p}{\xi \nu}$

Para llevar a cabo los pulsos de potencial se empleó un Potenciostato-Galvanostato PAR VMP3 y el software PV 9.56. A este potenciostato se acopló un Booster VMP3 de 20 A y 20 V de capacidad.

4.2.2 Resultados de la obtención de las curvas I-E y obtención de los coeficientes de transporte de masa

En la Figura 4.4, se muestran las curvas I-E obtenidas para la configuración de 5 y 10 mallas

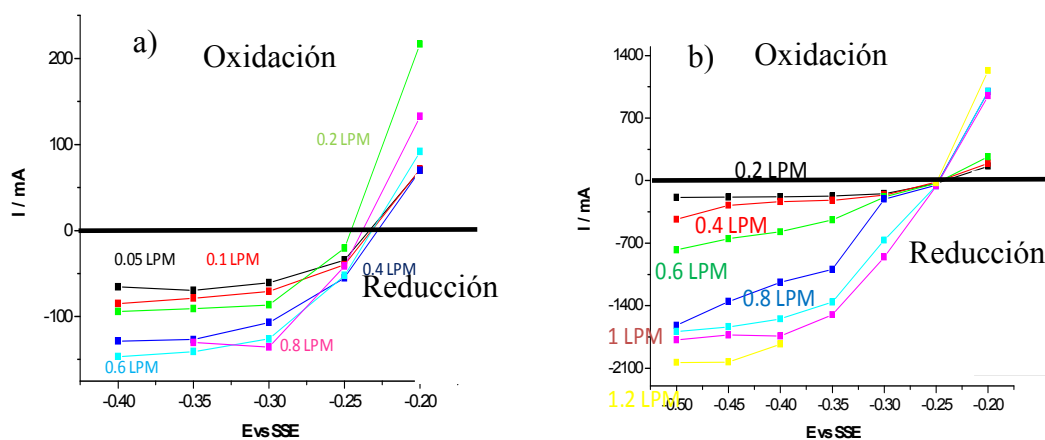


Figura 4.4 Curva de corriente muestreada vs. Pulso de potencial catódico construidas a partir de los transientes de corriente correspondientes. El tiempo de muestreo seleccionado fue de 15 s. Las curvas fueron obtenidas en el compartimiento en el que ha sido caracterizado la distribución del fluido (capítulo 3), del reactor FM01-LC en una solución 0.025 M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ / 0.005 M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en 0.5 M Na_2SO_4 , a 25 °C y con diferentes velocidades de flujo, indicados en la figura. a) Configuración 5 mallas. b) Configuración 10 mallas

Para ambas configuraciones utilizadas en el reactor FM01-LC, (Figura 4.4) se observa que en el intervalo de potencial de $-250 \text{ mV} > E > -350 \text{ mV}$ vs. SSE, se presenta una modificación de valores de corriente positivos (oxidación) a valores de corriente de reducción (negativos), conforme el potencial se hace más negativo; esto se debe a que en la solución se encuentran las dos especies químicas involucradas en la reacción descrita por la ecuación 4.1, detectándose la oxidación del ferrocianuro, y la reducción del ferricianuro; la línea que marca la transición de las corriente de oxidación a la reducción indica que el sistema es rápido desde el punto de vista electrocinético. En el intervalo $-350 \text{ mV} > E > -500 \text{ mV}$, se observa una meseta, característica de un proceso que se está llevando a cabo en la zona de corriente límite (el proceso ya se encuentra limitado por transporte de masa). El valor de corriente límite aumenta conforme el flujo volumétrico aumenta. Esto es debido a que a altas velocidades de flujo, la resistencia al transporte de masa es menor y las capas de difusión son de menor grosor. Por otro lado, es importante señalar que el valor de dicha corriente límite, depende del área efectiva utilizada en cada configuración, siendo más alto el valor de configuración con 10 mallas.

Una vez que la corriente límite (I_L) es determinada a partir de las curvas I-E (donde la corriente no depende del potencial aplicado), el parámetro K_m es evaluado de la siguiente ecuación:

$$I_L = nFK_mAC^\infty \quad (4.3)$$

$$K_mA = \frac{I_L}{nFC^\infty}$$

Donde (I_L) representa la corriente límite, A corresponde al área activa del electrodo (Tabla 4.1) y C^∞ es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución.

La Figura 4.5 muestra la tendencia logarítmica de los valores de K_m obtenidos mediante mediciones de corriente límite con respecto a la velocidad superficial de flujo (u_{eff}) para ambas configuraciones utilizadas (5 y 10 mallas). u_{eff} es función de la velocidad U_0 como sigue: como sigue: $u_{eff} = \frac{U_0}{\xi}$

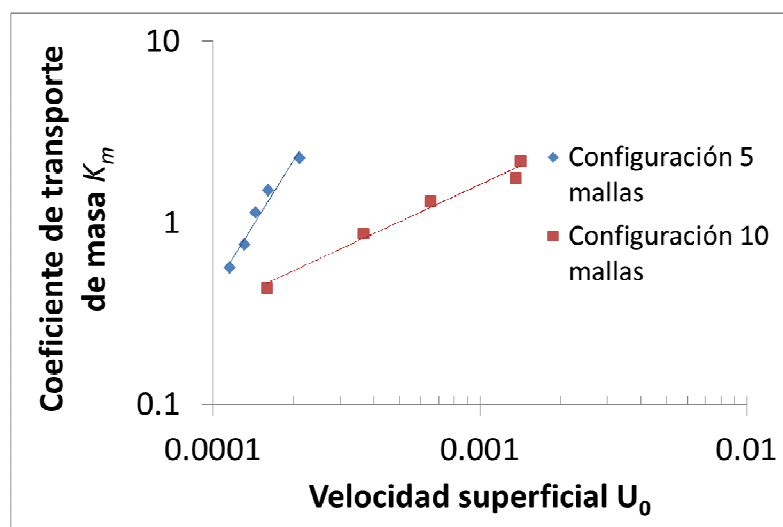


Figura 4.5 Gráfica logarítmica del coeficiente de transporte de masa con respecto a la velocidad superficial de flujo, obtenida a partir de las curvas I-E mostradas en la Figura 4.4.

En el caso de ambas configuraciones la tendencia que muestra el logaritmo del coeficiente de transporte de masa con respecto a la velocidad de flujo es lineal (Figura 4.5), indicando que el proceso se encuentra limitado totalmente por transporte de masa y en un solo régimen de fluido [Ponce de León et al.; 2007]. Por otro lado, a pesar de que las velocidades utilizadas son similares (y por lo tanto los Re_p), el coeficiente de transporte de masa es diferente para las dos configuraciones, comportamiento asociado al aumento del área efectiva y por lo tanto del aumento de la corriente límite en el reactor electroquímico. Es importante mencionar que, para propósitos comparativos, los coeficientes de transporte de masa aquí obtenidos son hasta dos órdenes de magnitud mayores que los

reportados en la literatura, para cuando dichos coeficientes son obtenidos en reactores de placas paralelas [Ponce de León; 2007], esto debido a la mayor área electroactiva, debido al uso de electrodos tridimensionales en dicho reactor electroquímico.

Cabe señalar que durante la obtención de estas pruebas, el coeficiente de transporte de masa K_m fue obtenido únicamente mediante la medición de datos de densidad de corriente, ya que el sistema utilizado se considera un sistema de concentración constante. Al no estar dividido el sistema FM01-LC por una membrana, particularmente durante las pruebas de caracterización de transporte de masa, todo el ferricianuro que se reduce en el cátodo a ferrocianuro, es inmediatamente a oxidado a su forma original, por lo que la concentración inicial de especie electroactiva C^∞ involucrado en el cálculo de K_m , no cambia a durante la realización del experimento asegurando que la respuesta en corriente es únicamente a cambios de concentración interfacial y no a variaciones en el seno de la disolución.

Cuando los coeficientes K_m son obtenidos, es posible caracterizar el transporte de masa en un reactor electroquímico utilizando el siguiente tipo de correlación:

$$Sh = a Re^b Sc^{0.33} \quad (4.4)$$

El número de Sherwood, Sh , describe la relación que existe entre el transporte convectivo y transporte difusivo de masa y se define como:

$$Sh = \frac{K_m d_p}{D_{[Fe(CN)_6^{3-}]}} \quad (4.5)$$

Donde d_p es un factor de malla de electrodo 3D que se considera como la longitud efectiva de este tipo de electrodos tridimensionales (este factor indica que diámetro de partícula tendría si se considera que el electrodo tridimensional se encuentra formado por partículas esféricas) y $D_{[Fe(CN)_6^{3-}]}$ es el coeficiente de difusión para el ferricianuro con un valor de $2.65 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, [Nickolic; 2000]).

Por otro lado el número de Schmidt, Sc , relaciona las propiedades de transporte del electrolito y se define como:

$$Sc = \nu / D_{[Fe(CN)_6]^{-3}} \quad (4.6)$$

Donde ν es la viscosidad cinemática del electrolito y es igual a $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Finalmente el número de Reynolds se calcula acorde a la definición de Wendt y Kreysa [Kreysa; 1998] para electrodos tridimensionales:

$$Re_p = \frac{U_0 d_p}{\nu(1-\xi)} \quad (4.7)$$

Donde U_0 es la velocidad superficial del electrolito considerando el canal vacío, d_p es el diámetro equivalente, ν es la viscosidad cinemática y ξ es la fracción vacía dentro del canal hidráulico.

Una vez evaluados los números adimensionales Sh , Re y Sc , para cada velocidad de flujo, estos números se representan en las gráficas mostradas en la Figura 4.6, el comportamiento experimental se ajusta a una línea recta que se encuentra definida por la ecuación 4.8:

$$\ln(Sh/Sc^{0.33}) = \ln a + b \ln Re_p \quad (4.8)$$

Cabe señalar que el exponente que afecta al número de Schmidt en este tipo de correlaciones, se encuentra influenciado por la viscosidad y densidad del fluido en cuestión, de tal suerte que el exponente será diferente, si el sistema de transferencia es entre gas-sólido, líquido-sólido o gas-líquido. En varios sistemas líquido-sólido, donde el número de Schmidt varía entre 1000 y 2600, se ha reportado el valor del exponente que afecta al Sc en 0.33 [Linton y Sherwood, 1950; Garner y Suckling, 1958]. Es por ello que en la caracterización de sistemas electroquímicos, es frecuente que se tome dicho valor de 0.33 para la obtención de dichas correlaciones. En este trabajo, dicho valor de 0.33 ha sido utilizado debido a que el número de Sc utilizado en este trabajo es de 1560.

Una vez que los números adimensionales Sh y Sc son correlacionados en función del número de Reynolds, Re , para ambas configuraciones de acuerdo a la ecuación 4.8, es posible obtener los valores experimentales de las constantes a y b , por lo que la correlación experimental queda como sigue (Figura 4.6):

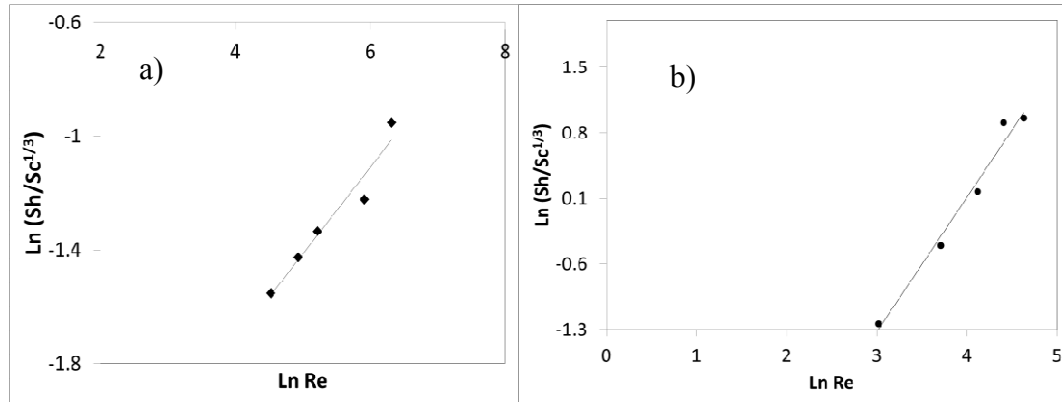


Figura 4.6. Correlaciones experimentales tipo $Sh = a Re^b Sc^{0.33}$, para ambas configuraciones de canal empleadas en el reactor FM01-LC. a) Configuración de 5 mallas. b) Configuración 10 mallas.

En el intervalo de Re utilizado para la configuración de 5 mallas, los valores de $\ln(Sh)$, se incrementan conforme aumenta $\ln(Re)$ en una tendencia lineal, lo cual indica un régimen de flujo único (Figura 4.6a) al igual que en la configuración de 10 mallas (Figura 4.6b). Este hecho se confirma con la tendencia de los valores de K_m con respecto a la velocidad de flujo U_0 y la tendencia del número de Sh como función del Re_p obtenidos en las gráficas de las Figuras 4.5 y 4.6, respectivamente, ya que muestran cambios de pendiente significativos.

Del análisis de las gráficas es posible establecer los valores de las constantes a y b para ambas configuraciones (ecuaciones 4.9 y 4.10, para 5 y 10 mallas respectivamente).

$$Sh = 0.076 Re^{0.25} Sc^{0.33} \quad (4.9)$$

$$Sh = 0.03 Re^{1.28} Sc^{0.33} \quad (4.10)$$

Estos valores se comparan con valores obtenidos reportados en la literatura, para algunos tipos de electrodos tridimensionales (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Valores de las constantes a y b obtenidas en el análisis de la Figura 4.6

Sistema	a	b	Referencia
Flujo completamente turbulento con electrodos 3D y promotor de turbulencia	0.023	0.8	[Brown; 1995]
Configuración utilizando una malla estructurada	0.0066	0.5	[Brown; 1994]
Configuración con 5 mallas	0.076	0.25	Esta Tesis
Configuración con 10 mallas	0.03	1.28	Esta Tesis

En la Tabla 4.3 se observa que para el caso de la configuración utilizada con 5 mallas, el valor obtenido de b (que indica de manera intuitiva el régimen hidrodinámico dentro de la celda) es comparable y del mismo orden de magnitud, que el reportado en la literatura, para una configuración similar de electrodo utilizada en este trabajo y usando una sola malla en el reactor [Brown; 1994]. Por otro lado, el valor de a , que está asociado a los parámetros geométricos y de distribución de potencial [Walsh; 1993] es un orden de magnitud, más alto para el caso de las 5 mallas. Este hecho está probablemente asociado con los fenómenos de movimiento de fluido que se presentan a diferentes espesores de canal y la cantidad de mallas utilizadas en el reactor electroquímico; ya que mientras en este trabajo, se usa un espesor de 11 mm para la configuración de 5 mallas, con su estructura en forma de rombos, en los trabajos informados en la literatura, se utilizan canales de 5.5 mm de espesor, con estructuras de electrodo irregulares tipo esponjas [Brown; 1995]. Es importante remarcar este hecho como la posible causa de la diferencia de los valores obtenidos en este trabajo, debido a como se mostró en el capítulo 3, los coeficientes de dispersión axial obtenidos en las

configuraciones de 5 y 10 mallas con diferente espesor de canal ($d=11\text{ mm}$ para 5 mallas mientras que $d=19\text{ mm}$ para 10 mallas) fueron diferentes, debido a que los fenómenos hidráulicos de desviación de la idealidad fueron más importantes en la configuración de 10 mallas.

Por otro lado, en la misma configuración de 10 mallas, estos valores son diferentes a los que se reportan en la literatura, ya que el valor de b obtenido fue de 1.28, mientras que, el valor de a es de 0.0061, muy cercano al que se reporta en la literatura para cuando una malla tridimensional es utilizada como electrodo [Brown et al., 1994].

Estos valores de b no concuerdan con los reportados en la literatura, para cuando el flujo es laminar ($b=0.33$) o turbulento ($0.7 > b > 0.9$) [Ponce de León; 2007]. Este hecho podría estar asociado al comportamiento hidráulico que se presenta en las dos configuraciones de canal, y a las condiciones de flujo utilizadas en este trabajo; ya que de acuerdo a los valores de número de Reynolds de partícula considerados ($46.2 < Re_p < 370$), el régimen de flujo se considera como un régimen de transición [Kreysa; 1998], y cuyos valores característicos de a y b , hasta donde el autor conoce, no se encuentran informados en la literatura, bajo estas condiciones de flujo en transición.

Es importante mencionar también que, como se mostró en los análisis de las curvas de distribución de tiempos de residencia (capítulo 3), las zonas de baja velocidad y la distribución no uniforme del campo de fluido presente en el canal de 1.9 cm de espesor, que alberga la configuración de 10 mallas de electrocatalizador, también podrían estar asociadas con los valores obtenidos de las constantes a y b para esta configuración.

Recordando la estructura en la que se decidió llevar a cabo esta investigación, hasta esta parte de este trabajo de investigación, se han obtenido mediante diferentes técnicas, los parámetros experimentales que describen la hidráulica y la

velocidad de reacción electroquímica (descritos por el coeficiente de dispersión axial D_{ax} y por el coeficiente de transporte de masa K_m , respectivamente), y que son esenciales, para la resolución del modelo propuesto que describe cuando el reactor se encuentra operando en modo batch con recirculación, y que se presentó en el capítulo 2 sección 2.7 (Ecuaciones 2.35, 2.46, 2.47). Cabe señalar que la resolución de este modelo permitirá la predicción de los perfiles de concentración y potencial dentro del reactor FM01-LC operando en batch con recirculación, esto con el propósito de comparar dichas predicciones con los datos experimentales obtenidos en el reactor electroquímico, empleando la electrooxidación de Tiourea a DSFA. Esta comparación se llevará a cabo en el siguiente capítulo.

5. Obtención, a partir del modelo *dispersión-reacción-CST* propuesto, de los perfiles de concentración y caída de potencial en un reactor FM01-LC, trabajando en modo batch con recirculación.

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos a partir de la resolución numérica del modelo teórico-paramétrico propuesto, capítulo 2, (previamente rearrreglado en su forma adimensional), aplicado a la evaluación de las distribuciones de concentración y el potencial eléctrico, en un reactor FM01-LC trabajando en modo batch con recirculación, a través de un tanque de recirculación (CST) (Figura 5.1).

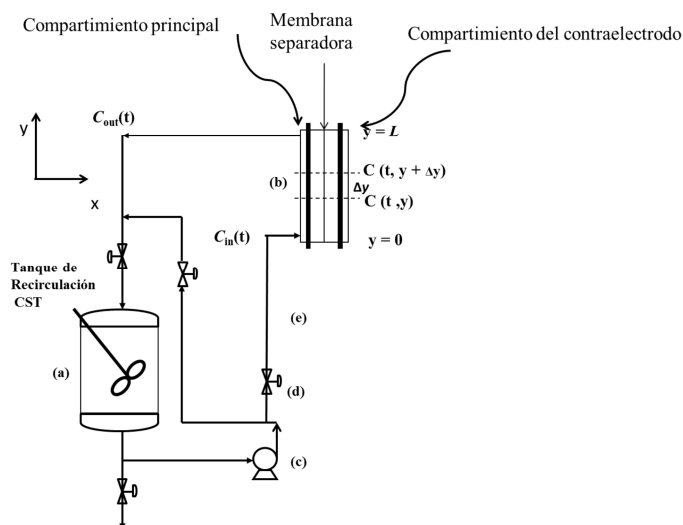


Figura 5.1. Esquema de un reactor FM01-LC funcionando en batch con recirculación

Estos resultados son comparados, con el modelo propuesto, considerando un régimen de fluido, tipo flujo pistón propuesto por Walker [Walker and Wragg; 1977]. Finalmente los resultados de la simulación (distribuciones de concentración y potencial), son validados con resultados experimentales, obtenidos a partir de un sistema modelo de electrosíntesis (Producción de Disulfuro de Formamidina, DSFA, a partir de la electro oxidación de Tiourea) para las dos configuraciones utilizadas en este trabajo (Configuraciones de 5 y 10 mallas en el canal hidráulico).

Dichas validaciones se realizaron con el propósito de demostrar que el modelo es adecuado, para describir el comportamiento del reactor FM01-LC con electrodo tridimensional, por lo que dicho modelo, podría ser utilizado para el escalamiento de diferentes tipos de reactor electroquímico.

5.1 Adimensionalización del modelo de dispersión-reacción-CST.

Con el propósito de expresar el modelo propuesto en términos más prácticos, con miras a la aplicación al escalamiento de sistemas electroquímicos, es posible adimensionalizar el sistema de ecuaciones 2.41, 2.46 y 2.47, presentadas en el capítulo 2 sección 2.7, que describen la operación del reactor FM01-LC en modo batch con recirculación.

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{U_0}{\xi} \frac{\partial C}{\partial x} - K_m a C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = - \frac{nFaK_m}{k_{eff}} (C) \quad (2.47)$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{Q}{V_T} (C - C_e) \quad (2.35)$$

Donde D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial, parámetro que describe la desviaciones de la idealidad de flujo; U_0 , es la velocidad promedio considerando un canal vacío; ξ es la porosidad del medio estructurado; a es el área específica en términos del área efectiva del electrodo y el volumen del electrodo dentro del reactor ($a = \frac{A}{V}$) [$\text{cm}^2 \text{ reactor} / \text{cm}^3 \text{ reactor}$]; k_{eff} es la conductividad real en el medio

de electrodos estructurados, V_T es el volumen total del tanque, Q es el flujo volumétrico, C aquí representa la concentración de salida del FM01-LC que es alimentada al tanque, y C_e es la concentración a la salida del tanque.

Dicha adimensionalización se realiza con base en la sustitución de variables adimensionales, en el sistema de ecuaciones anterior. Las variables adimensionales utilizadas para el tratamiento de este modelo se describen como:

$$C^* = \frac{C}{C^\infty}, C_0^* = \frac{C_e}{C^\infty} \quad (5.1)$$

Que es la concentración adimensional en el reactor de flujo FM01-LC y en el tanque CST, respectivamente y donde C^∞ se define como la concentración inicial en el seno de la disolución dentro del reactor.

$$Y = \frac{y}{L}, X = \frac{x}{S} \quad (5.2)$$

Que son la longitud y el espesor adimensional, respectivamente, donde L y S corresponden a la longitud total y al grosor del canal anódico, del reactor, respectivamente .

$$\phi^* = \frac{\phi_s}{-(enFD_{ax}C^\infty)/k_{eff}}, V^* = \frac{V_{cell}(\phi_{s0})}{-(enFD_{ax}C^\infty)/k_{eff}} \quad (5.3)$$

Que son el potencial de solución y el potencial adimensional respectivamente y donde V_{cell} es el potencial de celda. Estas variables adimensionales toman en cuenta las desviaciones de la idealidad en el patrón de flujo introduciendo el coeficiente de dispersión axial D_{ax} .

$$\theta = \frac{tU_0}{\varepsilon L}, \theta = \frac{t}{\tau_{rt}} \quad (5.4)$$

Que es la variable de tiempo adimensional, θ , y donde τ_{rt} es el tiempo de residencia en el tanque CST. Cabe señalar que, debido a que las escalas de tiempo son diferentes en el reactor FM01-LC y el tanque CST, el tiempo adimensional se tiene que expresar de diferente forma, para cada sistema. De tal manera que mientras en el FM01-LC, el tiempo adimensional dependerá del flujo volumétrico que pasa a través de la celda (asociado con U_0) y en el tanque CST dependerá del tiempo de residencia en el τ_{rt} .

Sustituyendo las variables adimensionales, y realizando el rearrreglo de las ecuaciones 2.46 y 2.47, que describen el balance de materia en el reactor FM01-LC y la distribución de potencial a lo largo del reactor, respectivamente, es posible adimensionalizar dichas ecuaciones. Debido a que este modelo describe la distribución de concentraciones dentro del reactor FM01-LC, y la variación del potencial, a consecuencia de esta distribución; es posible también, describir el efecto de la variación de la concentración en el reactor, por efecto de la dilución que se lleva a cabo en el tanque CST, a través del acoplamiento del balance de masa dentro del tanque CST. Entonces el modelo propuesto queda como:

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C^*}{\partial Y^2} - \frac{\partial C^*}{\partial Y} - \frac{(K_m a L) \xi}{U_0} C^* = \frac{\partial C^*}{\partial \theta} \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial^2 \phi_s^*}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \phi_s^*}{\partial Y^2} = - \frac{d L K_m a}{\xi D_{ax}} C^* \quad (5.6)$$

$$\frac{dC_0^*}{d\theta} = \frac{\tau_{rt}}{t_{av}} (C^* - C_0^*) \quad (5.7)$$

Donde τ_{rt} el tiempo de residencia en el tanque se define como la relación entre el flujo volumétrico de recirculación (Q), y el volumen del tanque CST: $\tau_{rt} = \frac{Q}{V_{tan k}}$, y τ_{av} es el tiempo de residencia total del sistema electroquímico, y se define como la relación entre el flujo volumétrico, y el volumen total del sistema (incluyendo volumen del tanque CST, reactor FM01-LC y tuberías), V_{sis} : $\tau_{av} = \frac{Q}{V_{sis}}$.

Es importante señalar, que al igual que en el caso de las ecuaciones 2.49, 2.52 y 2.53, las ecuaciones 5.5-5.7 se encuentran matemáticamente acopladas, ya que tienen en común la variable de concentración adimensional C^* , que se calcula a lo largo del reactor electroquímico. Una vez que el modelo adimensional es propuesto, es necesario plantear las condiciones a la frontera que delimitarán el subdominio en donde las ecuaciones 5.5 a 5.7 son válidas.

Considerando que en la dirección axial (Y) dentro del reactor electroquímico FM01-LC, la concentración fluctúa con cierta dispersión, caracterizada por el número de Peclet (Pe) (condición de frontera de un sistema cerrado-cerrado, [Danckwartz; 1957]) y que las paredes en Y=0 y Y=L son aislantes para el potencial; las condiciones a la frontera adimensionales que delimitan este sistema de ecuaciones, para el caso de la ecuación 5.5, que describe el balance de masa en el reactor electroquímico, son:

$$Y = 0; C^* = C_0^* + \frac{1}{Pe} \frac{\partial C^*}{\partial Y}; \quad Y = 1; \frac{\partial C^*}{\partial Y} = 0 \quad (5.8)$$

En la entrada del reactor Y=0, la condición a la frontera utilizada es la concentración de entrada al sistema, dada por la concentración que viene del tanque CST. Cabe señalar que el término C_0^* , de la condición de frontera cerrado-cerrado, indica que la concentración de entrada en el reactor FM01-LC, será justamente la que sale del tanque CST después de cada ciclo, por lo que dicha concentración C_e cambiará conforme pase el tiempo de electrólisis, de esta manera, los balances de masa en el reactor FM01-LC y tanque CST son acoplados también a través de las condiciones de frontera.

Por otro lado, en la salida del reactor Y=1, se considera que no existe transporte de masa neto.

$$Y = 1; \frac{\partial C^*}{\partial Y} = 0 \quad (5.9)$$

Por otro lado, es necesario plantear de la misma manera las condiciones a la frontera, para el caso de la ecuación adimensional 5.6, que describe la distribución de potencial. En este caso, y debido a que el reactor electroquímico opera en flujo cruzado, la distribución de potencial depende de la coordenada axial (Y) y lateral (X).

En la coordenada axial se consideran que, tanto a la entrada como a la salida del reactor electroquímico, ya no hay un paso de corriente, por lo que las condiciones de frontera de aislamiento se establecen en $Y=0$ y $Y=1$:

$$Y = 0; \frac{\partial \phi_s^*}{\partial Y} = 0, \quad Y = 1; \frac{\partial \phi_s^*}{\partial Y} = 0 \quad (5.10)$$

En el caso del planteamiento de las condiciones a la frontera en la coordenada lateral se asume que, el reactor FM01-LC trabaja en modo dividido, utilizando una membrana impermeable a los compuestos electroactivos que se encuentran en cada compartimento de la celda. En el lado complementario ($X=1$), el potencial se puede considerar constante, si la conductividad en este compartimento es mucho más grande que del compartimento en estudio (alrededor de 10 veces o más, para cumplir con esta condición a la frontera [Fedkiw, 1984]). Por otro lado se considera que a partir de donde la membrana separa ambos compartimentos del reactor electroquímico, el potencial comenzará a decaer conforme se acerque al punto de aplicación de corriente eléctrica ($X=0$), estableciendo así que las condiciones a la frontera en para resolver la ecuación de distribución de potencial son:

$$X = 0; \frac{\partial \phi_s^*}{\partial Y} = 0; \quad X = 1; \phi_s^* = V^* \quad (5.11)$$

Cabe señalar que para completar el conjunto de ecuaciones es necesario plantear condiciones iniciales, que describan el comportamiento de la concentración, tanto en el reactor FM01-LC, como en el tanque CST, es decir justo antes de realizar la electrólisis. Las condiciones iniciales que se proponen entonces son las siguientes:

Para el reactor FM01-LC:

$$\theta = 0, \quad 0 \leq Y \leq L, \quad 0 \leq X \leq d \quad C^* = 1 \quad (5.12)$$

Para el tanque CST:

$$\theta = 0 \quad C_0^* = 1 \quad (5.13)$$

Para llevar a cabo la simulación de las curvas de concentración-tiempo y de distribución de potencial, la resolución de las ecuaciones (5.5-5.7 y las condiciones de frontera representadas por las ecuaciones 5.8-5.13) fue llevada a cabo con el software FlexPDE5, y tomando los valores de D_{ax} y K_m que fueron obtenidos en los experimentos de caracterización en los capítulos 3 y 4 respectivamente.

5.2 Aplicación del modelo de dispersión-reacción-CST a la descripción de un reactor FM01-LC

Con el propósito de evaluar la estabilidad numérica del modelo, el método numérico utilizado y el alcance del modelo, se evaluó la predicción de decaimiento de concentración y potencial en la celda, considerando una reacción electroquímica de oxidación $A \rightarrow A^+ + 1e$, donde el coeficiente de difusión característico de la especie A es $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y considerando que la reacción se encuentra limitada por transporte de masa. Los parámetros utilizados para la resolución de las ecuaciones 5.5-5.7 (velocidades de fluido, K_m y D_{ax}) son los obtenidos experimentalmente, en los capítulos 3 y 4, y que se resumen en la tabla 5.1. El tiempo seleccionado de duración de electrólisis es de una hora, la configuración seleccionada fue la de 5 mallas, debido a su estabilidad de flujo y de transporte de masa, por lo que los parámetros empíricos utilizados para la resolución del modelo propuesto, serán referidos a los obtenidos para dicha configuración.

Tabla 5.1 Parámetros experimentalmente obtenidos, utilizados en la resolución de las ecuaciones (5.5-5.7), para el reactor FM01-LC que tiene en el compartimiento anódico 5 mallas de electrocatalizador.

Q / LPM	u / cm s^{-1}	Re _p	$D_{ax} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Pe	$K_m 10^4 \text{ cm s}^{-1}$
0.15	7.0	90.40	3.80	30	1.5
0.20	9.4	138.6	2.75	54	1.7
0.30	14.0	184.8	3.40	66	1.8
0.40	18.7	200.0	3.80	79	1.9

A continuación se presentan los perfiles de concentración adimensional (C^*) en el reactor y en el tanque (figura 5.2(a)); así como, la variación de la distribución de potencial, en función de la posición axial adimensional (Y en el reactor FM01-LC, que contiene 5 mallas platinizadas en el compartimiento considerado) (figura 5.2(b)), obtenidos a partir de las ecuaciones (5.5-5.7). Se observa que conforme aumenta el flujo, la conversión disminuye a la salida del reactor ($Y^*=1$). Este comportamiento es esperado, ya que las altas velocidades de flujo disminuyen el tiempo de residencia promedio, aunque el comportamiento de fluido tiende a ser de tipo flujo pistón. Se hace notar también que las conversiones son muy pequeñas (de entre el 10 y 5 %), debido a que la evaluación se realiza para un solo paso en el reactor, por lo que generalmente dichas medidas no son llevadas a cabo de manera experimental.

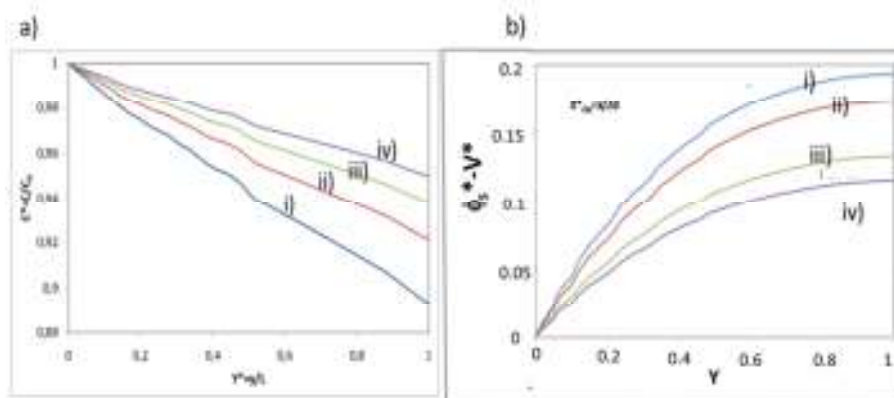


Figura 5.2 Distribución de concentración y potencial en un reactor tipo FM01-LC, obtenida por la solución de las ecuaciones 5.5-5.7 a) perfiles de concentración. b) Distribución de potencial terciaria. i) 0.15 LPM, ii) 0.2 LPM, iii) 0.3 LPM, iv) 0.4 LPM

Por otro lado, en los resultados obtenidos para la distribución de potencial, se observa que conforme el flujo aumenta la caída de potencial (ϕ^*-V^*) es más pequeña en la coordenada axial, a una coordenada lateral fija, p. ej. para 0.15 LPM (Figura 5.1 b i), la caída de potencial adimensional ($V^*-\phi^*$) fue de 0.2, lo que

transformado a dimensiones de potencial de electrodo, utilizando la variable adimensional correspondiente (ecuaciones 5.3), este correspondería un valor de alrededor de 150 mV. Por otro lado, se observa que para un flujo 0.4 LPM, la caída adimensional de potencial fue de aproximadamente 0.1, lo que correspondería en valor dimensional a 50 mV (Figura 5.2 b iv). Esto es debido a que conforme la velocidad de flujo es más rápida, la cantidad de especie electroactiva que es convertida dentro del reactor FM01-LC en un solo paso, es menor. El comportamiento obtenido a través de la evaluación del modelo propuesto tiene un impacto muy importante en la selección de las condiciones de operación del reactor electroquímico, para que opere de manera eficiente. En este sentido, por ejemplo a condiciones de flujo por debajo de 0.15 LPM, se esperaría un efecto negativo en la reacción electroquímica, debido a una caída grande de potencial, por lo que bajo estas condiciones de flujo por debajo de 0.15 LPM, seguramente se presentarían reacciones parásitas, que afectan la eficiencia de corriente del proceso electroquímico seleccionado.

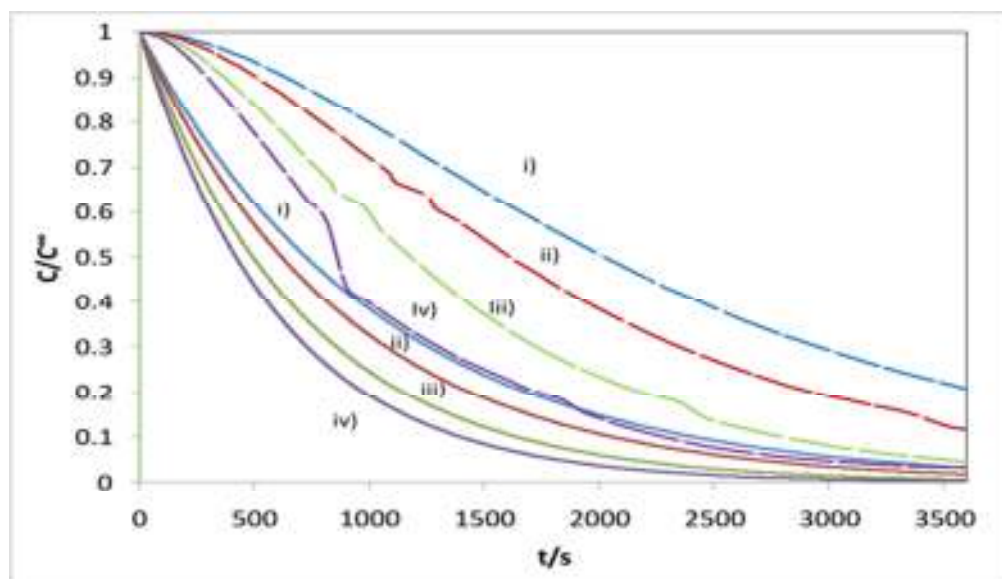


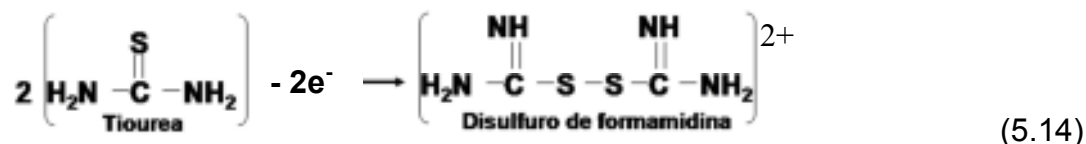
Figura 5.3 Comparación de los perfiles de concentración en el tanque CST, obtenidos con el modelo de dispersión-reacción, descritos en este trabajo (línea punteada), y el de flujo pistón, descrito por Walker and Wragg; 1977, (línea sólida). i) 0.15 LPM, ii) 0.2 LPM, iii) 0.3 LPM, iv) 0.4 LPM.

Por último, la conversión de reactivo total, en el tanque CST también es graficada con respecto al tiempo y comparada con el modelo de flujo pistón que fue propuesto por Walker y Wragg en 1977 [Walker and Wragg; 1977] (Figura 5.2). Dicho modelo, que no considera el término de dispersión de fluido, caracterizado por el número de Pe, fue presentado en el Capítulo 2 sección 2.5 de este trabajo de investigación (ecuaciones 2.29 y 2.21). El modelo de flujo pistón predice un decaimiento de la concentración más rápido, que el modelo de dispersión-reacción (Figura 5.3). Esta diferencia es esperada debido a que las desviaciones de la idealidad del fluido provocan dispersión en los campos de velocidad y concentración, obteniendo bajas velocidades de reacción, haciéndose más importantes a flujos bajos [Trinidad and Walsh; 2006]. Conforme la velocidad de flujo volumétrico aumenta es de esperar que el modelo de dispersión-reacción-CST, se aproxime a un comportamiento de flujo tipo pistón, logrando que ambos modelos, se asemejen en sus valores de predicción. Por otro lado, es importante mencionar que una consideración inadecuada dentro del reactor FM01-LC, puede llevar a predicciones incorrectas de las distribuciones de concentración y potencial, utilizando los modelos de flujo pistón, provocando problemas durante el estudio de los procesos electroquímicos y el posterior escalamiento. Por esta razón el planteamiento del modelo propuesto en este trabajo, considera las desviaciones de flujo, para tener una mejor descripción de la operación del reactor FM01-LC.

5.3 Validación experimental del modelo de dispersión-reacción -CST, utilizando un sistema de electrooxidación $2TU - 2e^- \rightarrow DSFA^{2+}$.

Es importante mencionar que una consideración equivocada acerca del régimen de flujo dentro del reactor electroquímico FM01-LC, puede llevar a errores en el cálculo de las distribuciones de concentración y potencial, causando que los estudios para el escalamiento de este tipo de sistemas sean erróneos. Es por ello que con el propósito de verificar que el modelo propuesto, cumple con las expectativas de describir el rendimiento de un reactor FM01-LC con electrodos

tridimensionales, en esta sección se llevará a cabo la comparación de los resultados obtenidos de la resolución del sistema de ecuaciones 5.5 - 5.7, con resultados experimentales (medición de la distribución de concentraciones y de potencial) obtenidos a partir del proceso de electrooxidación de Tiourea para formar Disulfuro de Formamidina y que se describe a través de la siguiente ecuación electroquímica:



Esta reacción ha sido caracterizada en estudios previos, a nivel laboratorio y de planta piloto, en el área de electroquímica de la UAM-I; de estos estudios se seleccionan las condiciones de operación para su utilización como reacción modelo, en este trabajo.

5.3.1 Metodología experimental para llevar a cabo las electrólisis de Tiourea (TU) para formar Disulfuro de Formamidina (DSFA).

Las pruebas de electrólisis de Tiourea fueron llevadas a cabo en el reactor electroquímico FM01-LC, con ambas configuraciones de canal hidráulico (5 y 10 mallas tridimensionales). El volumen de reacción en el tanque de recirculación (CST) fueron tres litros de solución electrolítica con [TU]=0.2 M en una solución de 0.5 M Na₂SO₄ a pH=2, dicha oxidación fue llevada a cabo utilizando electrodos platinizados selectivos para la reacción de interés. El decaimiento de la concentración de Tiourea en función del tiempo, fue medido cada 5 minutos, mediante titulación volumétrica, con Ioduro de potasio. Los compartimentos del reactor FM01-LC fueron divididos mediante el uso de una membrana Neosepta AMX, y en el compartimento catódico, electrodos tridimensionales de acero inoxidable fueron empleados. La solución del compartimento catódico fue 2 M H₂SO₄. Estas condiciones de la solución en el tanque catódico fueron establecidas

con el propósito de cumplir la condición a la frontera planteada para la ecuación de distribución de potencial propuesta (una mayor conductividad, que en el compartimiento contrario). El intervalo de velocidades superficiales en el electrolito fue establecida entre 0.007 y 0.014 m s^{-1} para ambas configuraciones, permitiendo que la conversión dentro del reactor FM01-LC fuera de menos del 0.2 % por cada paso. Todas las electrólisis fueron llevadas a cabo a potencial de celda constante (4.38 V para 5 mallas y 5.74 V para 10 mallas).

5.3.2 Distribución de Potencial dentro del reactor electroquímico FM01-LC.

Las mediciones de distribución de potencial durante las electrólisis en el reactor FM01-LC fueron determinadas en cuatro diferentes puntos en el plano $x=S/2$ (Figura 5.4). En estos puntos fueron colocados capilares de Luggin que fueron conectados a electrodos de referencia SSE, y el potencial de la intersase local $\phi_m - \phi_s$ fue medido mediante el uso de un multipotenciostato Biologic-PAR VMP3. El intervalo de la altura a la cual se colocaron los capilares de Luggin en el plano $x=S/2$, fue de entre 0.02 y 0.22 m . Debido a que experimentalmente solo se puede medir diferencia de potencial $\phi_m - \phi_s$, es necesario estimar ϕ_s , en función de la resistencia de solución.

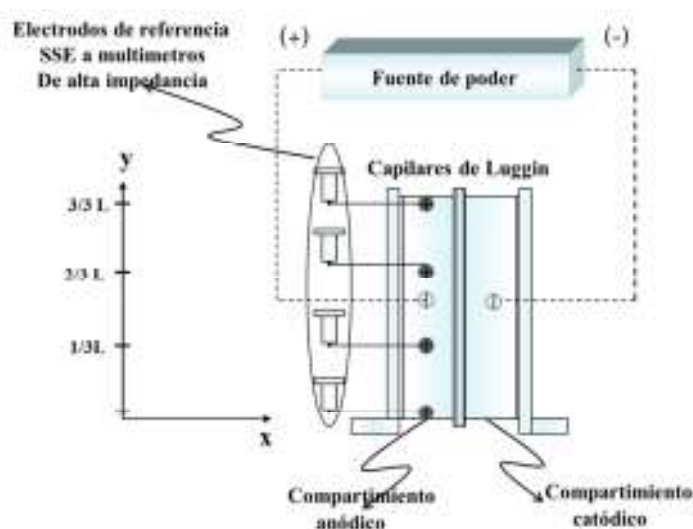


Figura 5.4.Esquema de las mediciones de distribución de potencial en el reactor FM01-LC, durante las electrólisis de Tu.

5.4 Comparación de los resultados experimentales (valores de concentración y distribución de potencial) con los obtenidos por el modelo de dispersión-reacción-CST.

5.4.1 Validación con las mediciones de concentración, como función del tiempo.

Los resultados mostrados en esta sección corresponden a la configuración de 5 mallas. Resultados similares fueron obtenidos para 10 mallas, así que con el propósito de simplificar la discusión de los resultados, los resultados para la configuración de 10 mallas, son colocados en el Anexo 2 de esta tesis.

Las Figuras 5.5 (a)-(c), muestran la concentración experimental como función del tiempo de electrólisis (puntos), y las predicciones obtenidas por el modelo teórico-paramétrico propuesto en este trabajo de investigación (líneas sólidas). Estos resultados también fueron comparados con el modelo considerando Flujo Pistón dentro del reactor FM01-LC (líneas punteadas) [Walker and Wragg; 1977]. Los flujos volumétricos de recirculación empleados fueron 0.15, 0.2 y 0.3 LPM. En el eje de las ordenadas se encuentra representada la concentración adimensional como función del tiempo de electrólisis, que se encuentra representado en el eje de las abscisas (x). Los parámetros empleados en la resolución del modelo se encuentran reportados en la Tabla 5.2, los parámetros D_{ax} y K_m , fueron obtenidos de los estudios de caracterización obtenidos previamente en los capítulos 3 y 4 respectivamente.

Tabla 5.2Parámetros considerados para la validación experimental del modelo propuesto.

Q / LPM	u / cm s ⁻¹	Re _p	D _{ax} * cm ² s ⁻¹	Pe	K _m ** cm s ⁻¹
0.15	7.0	90.4	3.80	30	0.000144
0.20	9.4	138.6	2.75	54	0.000161
0.30	14.0	180.4	3.40	66	0.000175

*Obtenido mediante el análisis de distribución de tiempos de residencia obtenidos en el capítulo 3.

**Obtenido mediante el uso de una correlación adimensional informada en el capítulo 4.

En los experimentos llevados a cabo en el reactor electroquímico FM01-LC con configuración de 5 mallas, se produce un decaimiento más rápido de la concentración de Tiourea conforme se presenta un incremento de la velocidad de flujo (Figuras 5.5 a-c). Este es un comportamiento esperado de un proceso electroquímico operado bajo condiciones de densidad de corriente límite.

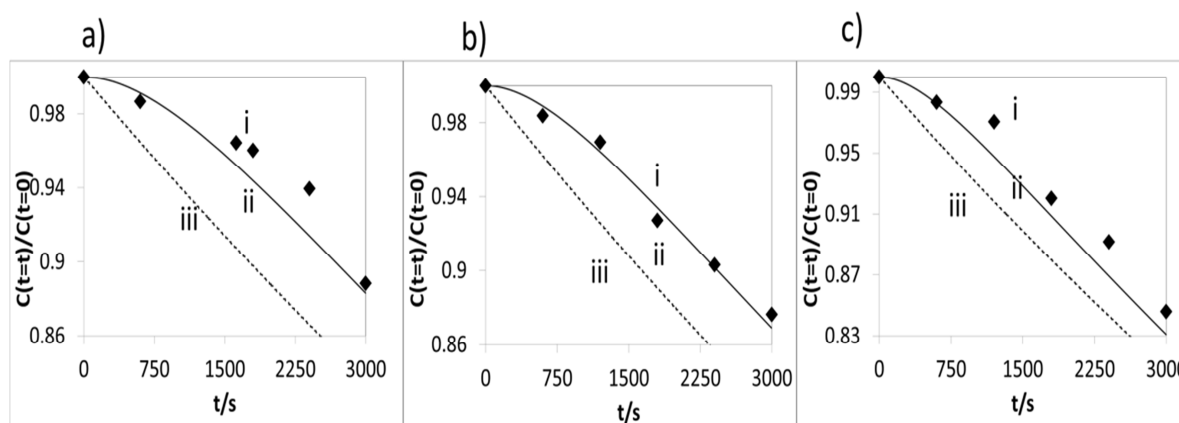


Figura 5.5. Curvas de decaimiento de la concentración adimensional de Tu, durante electrólisis llevadas a cabo en el reactor FM01-LC, a distintos flujos volumétricos a) 0.15 LPM. b) 0.2 LPM. c) 0.3 LPM. Los datos experimentales (i), son comparados con el modelo de dispersión-reacción-CST, propuesto en este trabajo (ii) y el modelo de flujo pistón, propuesto por Walker and Wragg; 1977 (iii).

El modelo considerando un régimen tipo flujo pistón, predice un decaimiento más rápido de la concentración de la especie electroactiva (Figura 5.5-iii), que el que describe el modelo que considera dispersión de fluido (Figura 5.5-ii). Esta diferencia es esperada debido a que las desviaciones de flujo ideal provocan dispersión en los campos de velocidad y concentración, obteniendo bajas

velocidades de transporte de masa en la reacción electroquímica [Brown; 2000, Cruz-Díaz; 2011].

Los resultados obtenidos con el modelo propuesto, considerando la dispersión de fluido dentro del reactor electroquímico y acoplado con el balance de materia del tanque de recirculación, describe satisfactoriamente el comportamiento experimental de la electrooxidación de Tiourea (error < 8%). Esto significa que el fenómeno de dispersión axial, tiene un efecto importante en la hidráulica del reactor, por lo que el rendimiento de dicho reactor también se muestra afectado.

Por otro lado, a un flujo de 0.15 LPM (Flujo volumétrico más bajo), el porcentaje de error en la descripción de los datos experimentales es mayor. Esto puede estar asociado con los fenómenos provocados por la presencia de zonas de flujo con retraso, fenómenos que no es tomado en cuenta en los modelos de dispersión axial y dispersión general. La presencia de estos fenómenos es más evidente a flujos bajos, como se mostró en el capítulo 3.

5.4.2 Validación con las mediciones de distribución de potencial, como función de la coordenada axial en el reactor electroquímico.

Las Figuras 5.6 (a)-(c) muestran las distribuciones experimentales de potencial de electrodo a través del reactor electroquímico FM01-LC y las comparaciones las distribuciones calculadas, con los modelos de flujo pistón, y considerando dispersión de flujo dentro del reactor. El eje de las ordenadas representan el valor de la distribución de potencial adimensional ($V^*-\phi_s^*$), mientras que el eje de las abscisas, la longitud adimensional del reactor electroquímico. Cabe señalar que se utilizó esta forma de representar los datos, para representar la caída relativa del potencial a partir del separador, donde el potencial aplicado E_{app} es constante.

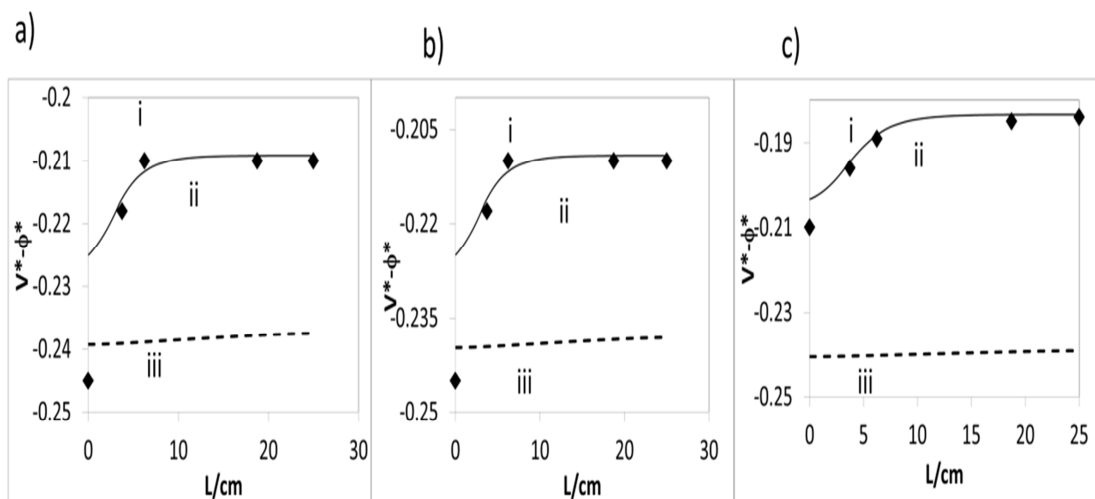


Figura 5.6. Curvas de distribución de potencial, durante electrólisis llevadas a cabo en el reactor FM01-LC, a distintos flujos volumétricos: (a) 0.15 LPM. b) 0.2 LPM. c) 0.3 LPM. Los datos experimentales (i), son comparados con el modelo de dispersión-reacción (ii), propuesto en este trabajo, y el modelo de flujo pistón, propuesto por Walker and Wragg; 1977 (iii).

Las predicciones teóricas con el modelo, propuesto en este trabajo (línea sólida), muestra una buena predicción de los datos experimentales, mientras que la descripción con el modelo de flujo pistón (5.5. iii, línea punteada) difiere bastante con los datos experimentales (Figura 5.5 i). A pesar de la buena descripción de los datos de potencial con el modelo propuesto, la predicción cerca de la entrada de flujo en el reactor FM01-LC, muestra un considerable error con respecto al valor experimental. Esto puede estar asociado con los efectos de entrada y fluctuaciones importantes en los campos de velocidad y concentración, que se presentan a la entrada del reactor FM01-LC, provocando que a la entrada de dicho reactor, la reacción electroquímica de oxidación, no se lleve a cabo de manera selectiva. Estos efectos de entrada disminuyen, conforme la velocidad de flujo volumétrico aumenta (Figura 5.6 c).

Por otro lado, para una solución electrolítica de alimentación con concentración $[Tu]=0.2$ M, el intervalo de la caída de potencial adimensional de electrodo fue desde $-0.25 > (V^* - \phi_s^*) > -0.185$ de la parte baja a la parte alta del reactor. Estos valores corresponden a una variación dimensional de potencial de electrodo

aplicado E_{app} entre el puerto de entrada y de salida del reactor de 0.05 y 0.1 V vs. SSE, para todos los valores de flujo volumétrico. Es importante señalar que bajo estas condiciones de potencial de electrodo el proceso de oxidación de TU a DSFA, se encuentra limitado por transporte de masa [Lapidus et al.; 2005] . Esto se encuentra corroborado por experimentos adicionales de microelectrólisis obtenidos mediante la técnica de voltamperometría lineal en electrodo de disco rotatorio (Figura 5.7 a) a diferentes velocidades de rotación y su comparación con los datos obtenidos mediante las mediciones de distribución de potencial llevadas a cabo en este trabajo durante la electrólisis llevada a cabo a un flujo de 0.2 LPM (Figura 5.8).

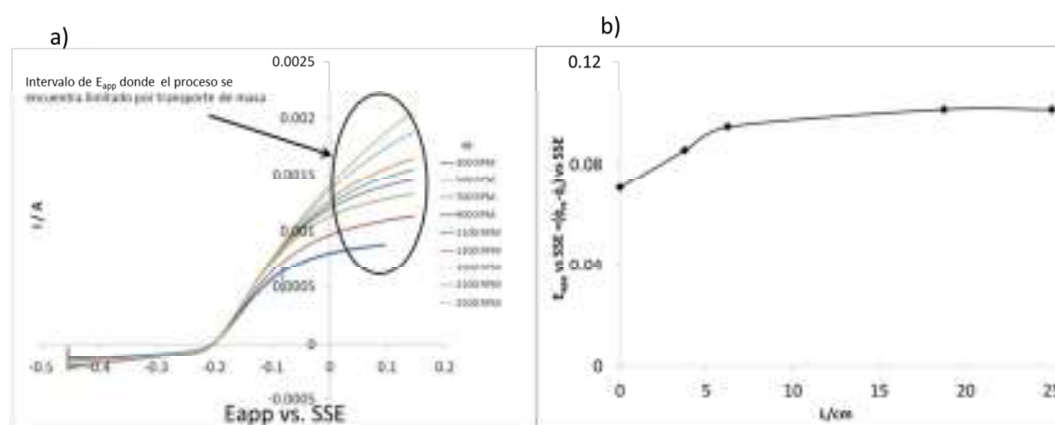


Figura 5.8. Comparación entre las medidas de microelectrólisis/macroelectrólisis en durante la electrooxidación de TU. a) Voltamperometría lineal en disco rotatorio llevada a cabo sobre una solución [0.2 M] TU / [0.02 M] DSFA en 0.5 M de NaSO_4 partiendo del OCP en la dirección de oxidación a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} (velocidades de rotación mostradas en la Figura). b) Mediciones de E_{app} llevadas a cabo durante la electrólisis de una solución 0.2 M de TU a potencial de celda constante $V=4.32$.

Es posible determinar que el intervalo de potencial donde el proceso de oxidación de TU se encuentra limitado por transporte de masa (donde la variación de la corriente no es importante como función del potencial) es entre 0 y 0.2 V de E_{app} vs. SSE (Figura 5.8 a), valores que concuerdan con el perfil experimental de E_{app} obtenido durante la electrooxidación de TU en el reactor FM01-LC.

Finalmente, se establece que, debido a la buena predicción de los datos experimentales y el modelo aquí propuesto, las condiciones experimentales consideradas en el compartimiento catódico, son adecuadas, para que el potencial de dicho compartimento se mantenga constante, y pueda satisfacer la condición de frontera establecida por la ecuación 5.11.

Conclusiones Generales

El reactor de tipo filtro prensa FM01-LC (De las siglas en inglés Filter Monopolar 01 Laboratory Cell, Figura 2.5) es un reactor que presenta un buen comportamiento hidráulico y de distribución de transporte de masa; presentando flexibilidad para llevar a modificaciones en la geometría de canales, electrodos y condiciones de operación. Por esta versatilidad, este reactor ha sido considerado para múltiples aplicaciones como celdas de flujos redox, electrosíntesis y degradación de efluentes industriales, entre otros. Para llevar a cabo la operación de estas celdas electroquímicas, es muy importante que el valor de la eficiencia de corriente sea lo más cercano a uno, y que por lo tanto el consumo de energía de la celda sea el menor posible. Estos factores dependen de la distribución de concentración de especie electroactiva, así como de la distribución de corriente y potencial. Estos dos fenómenos se encuentran influenciados fuertemente por los cambios de concentración en el reactor (ΔC), que a su vez depende de los fenómenos hidráulicos, velocidad de reacción (por ser reacciones heterogéneas dependen del área superficial), y eficiencia en el transporte de masa. El diseño de estos dispositivos se ha llevado a cabo recurriendo a dos estrategias: una, que utiliza ecuaciones fundamentales, y la otra, que utiliza la caracterización experimental, generando números adimensionales. Estas estrategias presentan inconvenientes impidiendo una correcta descripción del comportamiento de este tipo de reactores.

A partir del análisis de los fenómenos de transporte de momentum, masa y carga que ocurren en un reactor electroquímico tipo filtro prensa FM01-LC con electrodos tridimensionales, se demostró la conveniencia (desde el punto de vista matemático y experimental) de establecer un modelo, que tome en cuenta las desviaciones del grado de mezclado de elementos de fluido en el reactor, y el efecto de estas desviaciones sobre el transporte de masa, y la distribución de potencial terciaria, considerando que el reactor electroquímico opera en modo batch con recirculación; para lo cual se acopla el balance de masa en la superficie del electrodo, el balance de materia así como el balance de carga en la fase fluida

del reactor y en el tanque perfectamente agitado, que permite llevar a cabo la recirculación(modelo de dispersión-reacción-CST).

Una vez que el modelo de dispersión-reacción-CST fue propuesto, se estableció que los parámetros necesarios que describen las desviaciones de patrón de flujo (coeficiente de dispersión axial D_{ax}) y su efecto en el transporte de masa (coeficiente de transporte de masa K_m) deben de ser obtenidos experimentalmente en el reactor, por técnicas distintas (Obtención de Curvas DTR para D_{ax} y de Curvas de corriente-potencial, I-E para K_m), con el propósito de obtener una descripción más confiable de los procesos que ocurren en el reactor electroquímico. Para llevar a cabo estos estudios de caracterización, se utilizaron dos diferentes configuraciones de electrodos tridimensionales estructurados con distinta área activa, con espesores de canal hidráulico de 1.1 y 1.9 cm (llamados configuraciones de 5 y 10 mallas, respectivamente).

Los resultados obtenidos a través del análisis de datos experimentales de curvas DTR con modelos teóricos (Modelo de dispersión axial, ADM y de dispersión general MDAR, que toma en cuenta la dispersión lateral), sugieren que el patrón de flujo depende de manera importante de condiciones de diseño del reactor, como son el grosor del canal, la cantidad del área electroactiva presente en el reactor; así como, de la presencia de un promotor de turbulencia. Cuando el espesor de canal es de 1.1 cm (configuración de 5 mallas) los valores obtenidos de D_{ax} y Pe (número de Peclet), sugieren que el patrón de flujo es más uniforme, que cuando se utiliza la configuración de 1.9 cm (10 mallas). Esto está asociado a que conforme el espesor de canal y el área activa aumentan, los efectos de desviación de retromezclado de la fase fluida son más importantes.

Una vez que se cuantificó el coeficiente D_{ax} , se llevó a cabo la determinación del coeficiente de transporte de masa (K_m) en función de las condiciones de velocidad de flujo (U_0) dentro del reactor. Para esta determinación se emplearon curvas de polarización I-E, obtenidas en el reactor, para un sistema de reacción modelo (reducción de Ferricianuro a Ferrocianuro $[Fe(CN)_6]^{-3} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{-4}$). Para poder

caracterizar el coeficiente K_m en función de las condiciones hidrodinámicas que prevalecen en el reactor electroquímico, los datos de K_m fueron utilizados para construir correlaciones adimensionales del tipo $Sh=aRe^bSc^{0.365}$ mediante la determinación de los coeficientes a y b de dicha correlación. Estas correlaciones fueron obtenidas para las dos configuraciones usadas en este trabajo; los valores obtenidos de la constante a , fueron: para la configuración de 5 mallas $a=0.076$, mientras que para la configuración 10 mallas $a=0.03$. Los valores obtenidos de la constante a sugieren que el cambio de área electroactiva afecta de manera importante al transporte de masa dentro del reactor (ya que el valor de la constante a disminuye). Por otro lado, los valores de la constante b (asociada con el régimen de flujo en la celda) obtenidos para ambas configuraciones fueron $b=0.25$ para 5 mallas, mientras que para la configuración de 10 mallas el valor fue $b=1.28$. Estos valores de b no concuerdan con los reportados en la literatura, para cuando el flujo es laminar ($b=0.33$) o turbulento ($0.7 > b > 0.9$), por lo que los valores de b obtenidos se asociaron tanto: a las condiciones empleadas de Reynolds de partícula, que corresponden a un régimen de transición ($46.2 > Re_p > 370$), así como a las desviaciones de flujo que existen en ambas configuraciones.

Finalmente, una vez que los parámetros D_{ax} y K_m fueron obtenidos experimentalmente, el modelo de Dispersión-reacción-CST acoplado se resolvió para describir la formación de disulfuro de formamidina (DSFA) a partir de la electrooxidación de Tiourea, en un reactor FM01-LC con electrodos tridimensionales estructurados. El modelo describe adecuadamente, durante el tiempo de electrólisis, la formación del DSFA y la distribución del potencial eléctrico a través de canal anódico (% error < 8% entre las predicciones del modelo y los datos experimentales). A pesar de ello, los valores de distribución de potencial, no pudieron ser descritos adecuadamente a la entrada del reactor FM01-LC. Esto debido a que en el modelo no se tomó en cuenta posibles efectos de entrada del reactor, que provocan fluctuaciones importantes en los campos de velocidad y/o concentración.

El modelo propuesto en este trabajo permite obtener una descripción más confiable del reactor electroquímico, que permitirá entender y mejorar los diseños a nivel industrial para aplicaciones a nivel industrial.

Perspectivas

Es necesario validar el modelo propuesto de dispersión-reacción-CST, en sistemas electroquímicos más complejos y que puedan ser aplicados a nivel industrial, (p. ej. sistemas de degradación de compuestos contaminantes, y sistemas de almacenamiento de energía redox).

Con respecto al modelo matemático, es necesario realizar la revisión de las condiciones a la frontera, para la descripción de la distribución terciaria de potencial. Esto con el propósito de mejorar la descripción de los datos experimentales de distribución de potencial, a la entrada del reactor FM01-LC.

Se prevé la utilización y acoplamiento de otros modelos de flujo no-Ideal (p. ej. Modelos por etapas de varios parámetros, modelos diferenciales que describen el transporte del trazador en diferentes zonas de fluido, entre otros), que podrían describir de mejor manera las desviaciones de los casos ideales de mezclado de fluido en el reactor electroquímico (canalizaciones, zonas muertas, entre otras) que el modelo ADM. Esto con el propósito de aumentar la confiabilidad de la descripción de los datos experimentales, con él o los modelos seleccionados.

Finalmente, se pretende llevar a cabo la utilización y validación del modelo aquí propuesto, para llevar a cabo el escalamiento a nivel industrial de sistemas electroquímicos como el reactor FM01-LC, utilizando geometrías de electrodo complejas, como las mallas tridimensionales empleadas en este trabajo.

Referencias

Alkaine C. V., Impinnisi R. P. y Rocha J. R. *J.Power Sources.*, **116**, 203-210 (2003).

Ambriz J. Administración y ahorro de energía. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad-Iztapalapa. México, 1993.

Bard A., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed., John Wiley & sons, United States, 2001.

Bengoa C., Montillet A., Legentilhomme P., Legrand J. *J. of Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1313-1322.

Bengoa C., Montillet A., Legentilhomme P., Legrand J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2199.

Bird B., Stewart W. y Lightfoot E. *Fenómenos de Transporte*, Reverte, México, 1993.

Brown C. J., Pletcher D., Walsh F. C., Hammond J. K and Robinson D. *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 38.

Brown C. J., Pletcher D., Walsh F. C., Hammond J. K. and Robinson D. *J. of Appl. Electrochem.* 24 (1994) 95-106.

Brown C. J., Walsh F. C., Pletcher D. *Trans IChemE*, Vol. 73, Part A, March 1995

Butrón, E., Juárez M., Solís M., Teutli M., González I., Nava-Montes de Oca, J. L. *Electrochim. Acta* (2007), 52(24), 6888-6894.

Carberry J., *Chemical and catalytic reaction engineering*, Mc Graw-Hill, USA, 1970.

Clark R. L., Dougherty B. J., Harrison S. y Millington J. P. Battery with bifunctional electrolyte. U.S. Pat. Appl. Publ. (2004), CODEN: USXXCO WO 2004/095602 A2.

Danckwerts P. V., *Chem Eng. Sci.* 2 (1953) 1.

Deckonick J. en Lecture Notes in Engineering editado por Brebbia C. Vol 75. "Current Distributions and Electrode shapes Changes in Electrochemical Systems". Springer-Verlag, Berlín, 1992.

Fedkiw P. S., J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 831.

Fogler S.F. Elementos de Ingeniería de las Reacciones químicas 4ed. Prentice Hall, México, 2008.

Froment G. and Bischoff K., Chemical Reactor Analysis and Design 2 ed., John Wiley and Sons, New York, 1990.

Garner F.H and Suckling R.D., AIChE J., **4**, 114 (1958).

González-García J., Frias-Ferrer A., Montiel V., Aldaz A. and Conesa J. J. *Hydroinform.* **0.4 4** (2002) 281.

Goodridge F. and Scott K. "Electrolytic Reactor Design, Selection and Scale-up en Electrochemical Process Engineering: a guide to the design of electrolytic plant". Edit. Plenum Press. New York, USA. 201-204, (1995).

Griffiths M., Ponce de León C. and Walsh F. C. *AIChE J.* **51 2** (2005) 682.

Hoogendoorn C. J., Lips J., *Can. J. of Chem Eng.* 43 (1965) 125.

Kordesch K. en Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol 3. "Electrochemical energy conversion and storage". Plenum Press, USA, 1988 .

Lapidus-Lavine G. T., González I., Nava J. L., Benavides R., Lara-Valenzuela C., in: Mineral and Metal Processing VI, C.A. Young, P.R. Taylor, C.G. Anderson, Y. Choi (Ed.), 777, 2006

Levespiel O., Chemical Reaction Engineering, 3 rd ed, John Wiley, New York, 1999.

Levich V.G., Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, USSR, 1962.

Lim H.S., Lackner A. M. and Knechtli J. *J. Electrochem. Soc.* **124** 1154-1157 (1977).

Linton H. and Sherwood T.K. *Chem. Eng. Prog.* **46**, 516, (1950)

Lobo R. Análisis de un bioreactor de Lecho Escurreido. Tesis de doctorado UAM-Iztapalapa; México D.F. (1999).

López-Isunza F. y Flores y de Hoyos S. en “Reactores Enzimáticos” editado por Huerta S. “Modelos de Reactores de Enzimas Inmovilizadas en Lechos Fijos”. Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F., 2004.

Mattera F., Benchetrite D, Desmettre D., Martin J. L. y Potteau E. *J.Power Sources.*, **116**, 248-256 (2003).

May M.G., Chem Eng. Prog.,**55**, 49, (1959)

Nava-Montes de Oca J. L., Butron E., Gonzalez I., Journal of Environmental Engineering and Management (2008), 18(3), 221-230.

Newman J. S. Electrochemical Systems. Prentice Hall. USA, 1973.

Nikolic J., Expósito V., Iniesta J., González-García J., Montiel V., *J. Chem. Edu.*, 77, 1191. (2000).

Jiménez B., Noyola A., Capdeville B., Roustan M., Faud G., Water Res. 22 (1988) 1253.

Orij G., Yasushi K. y Takashi M. *J.Power Sources.*, 139, 321-324 (2005).

Panizza M., Michaud P.A., Cerisola G. and Comninellis Ch. Journal of Electroanalytical Chemistry 507 (2001) 206–214.

Pechini P.M., United States Patent Office, 3 330 697, 1967.

Peñoles “Mejora al Proceso de Lixiviación de plata y oro con soluciones de tiourea” Patente Internacional, Solicitud Internacional PCT, Número de Publicación Internacional: W0 2005/028687 A1

Ponce de León C., Frias-Ferrer A., González-García J., Szánto D.A. y Walsh F.C. *J.Power Sources.*, **160**, 716-732 (2006).

Ponce-de-León C., Reade G.W., Whyte I., Maleb S.E and Walsh F.C. *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5815–5823.

Rivera F. F., Cruz-Díaz M. R., Rivero E. P. and González I. Proc.9th ESEE, Chania, Crete, Greece, 19-23 Jun., 2011.

Rivera, F. F., Cruz-Díaz M. R., Rivero E. P. and González, I. *Electrochim. Acta* (2010), 56(1), 361-371.

Rivera, F. F.; Gonzalez, I.; Nava, J. L. *Environmental Technology* (2008), 29(8), 817-825.

Rivera, F. F.; Nava, Jose L., *Electrochim. Acta* (2007), 52(19), 5868-5872.

Rivero E.P., Granados P., Rivera F.F., Cruz M. and González I. *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 3042–3049.

Santos J. L. C., Geraldés V., Velizarov S. and Crespo J.G. *Chem. Eng. J.*, 157,379(2010).

Scamman D. P., Reade G.W., Roberts P.L. *Journal of Power Sources* (2009), 189 1220–1230.

Shah A. A., Li X., Wills R. G. A. and Walsh F. C. *Journal of the Electrochemical Society*, (2010) 157 (5) A589-A599.

Skyllas-Kazacos M. J. *Power Sources*. 124, 299-302 (2003).

Sorensen H. A., *Energy conversion systems*, John Wiley and Sons inc., USA, 1983.

Spier B. y Gutmann G. *J.Power Sources.*, 116, 99-104 (2003).

Trinidad P., Walsh F. C. and Ponce de León C. *Electrochim. Acta*. 52 (2006) 604.

Trinidad, P., Ponce de Leon C. and Walsh, F. C. *Journal of Environmental Management* (2008), 88(4), 1417-1425.

Tsamatsoulis, D. and Papayannakos, N., *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 3685-3691, 1995.

Van Swaaij W.P.M., Charpentier J.C. and Villermaux J. *Chem. Eng. Sci.* 24 (1969) 1083.

Vázquez L., Alvarez-Gallegos A., Sierra F.Z., Ponce de León C. and F.C. Walsh, *Electrochim. Acta*, 55(10), 3437-3445 (2010).

Walker A. T. S. and Wragg A. A. *Electrochimica acta* (1977), **33**, 1129-1134.

Walsh F. C. and Robinson D., *Electrochem. Soc. Interface summer* (1998) 40.

Walsh F.C. *Pure Applied Chemistry* **73** 1819-1837 (2001). (35)

Walsh F.C., A First Course in Electrochemical Engineering, The Electrochemical, Consultancy, Romsey, 1993.

Welty J., Wicks C.E., Wilson E R., *Fundamentos de Transferencia de Calor y Masa*, Limusa, México, 1996.

Wendt H. and Kreysa G. *Electrochemical Engineering*, Springer, New York, 1998.

You D., Zheng H. and Chen J., *Electrochim Acta*, doi:10.1016/j.electacta.

2009. 06. 086, in submission.

Zhou H., Zhang H., Zhao P. and Yi B. *Electrochim. Acta* **51** 6304-6312 (2006).

Anexo 1. Validación del modelo de dispersión-reacción-CST para la configuración de 10 mallas.

Como se mencionó en el capítulo 5 sección 5.4, los resultados de electro oxidación de TU, utilizando una configuración de 10 mallas en el reactor FM01-LC (Figura A2.1), son mostrados en este anexo.

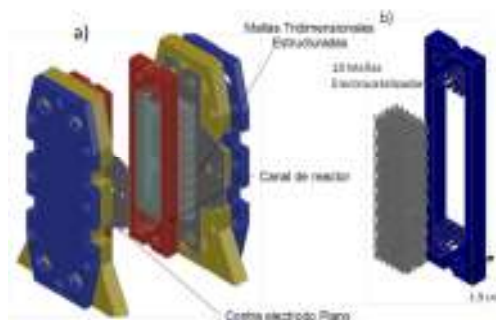


Figura A1.1. Reactor electroquímico FM01-LC utilizando una configuración de canal hidráulico de 10 mallas.

A1.1 Metodología experimental

Las pruebas de electrólisis de Tiourea fueron llevadas a cabo en el reactor electroquímico FM01-LC. El volumen de reacción en el tanque de recirculación (CST) fueron tres litros de solución electrolítica con $[Tu]=0.2$ M en una solución de 0.5 M Na_2SO_4 a $pH=2$, dicha oxidación fue llevada a cabo utilizando electrodos platinizados selectivos para la reacción de interés. El decaimiento de la concentración de Tiourea en función del tiempo, fue medido cada 5 minutos, mediante titulación volumétrica, con Ioduro de potasio. Los compartimentos del reactor FM01-LC fueron divididos mediante el uso de una membrana Neosepta AMX, y en el compartimiento catódico, electrodos tridimensionales de acero inoxidable fueron empleados. La solución del compartimiento catódico fue 2 M H_2SO_4 . Estas condiciones de la solución en el tanque catódico fueron establecidas con el propósito de cumplir la condición a la frontera planteada para la ecuación de distribución de potencial propuesta (una mayor conductividad, que en el compartimiento contrario). El intervalo de velocidades superficiales en el electrolito fue establecida entre 0.007 y 0.014 $m\ s^{-1}$ para ambas configuraciones, permitiendo que la conversión dentro del reactor FM01-LC fuera de menos del 0.2% por cada paso. Todas las electrólisis fueron llevadas a cabo a potencial de celda de 5.74 V para 10 mallas.

Resultados de la validación de distribución de concentraciones.

Las Figuras A1.1 (a)-(c), muestran la concentración experimental como función del tiempo de electrólisis (puntos), y las predicciones obtenidas por el modelo teórico-paramétrico propuesto en este trabajo de investigación (líneas sólidas).

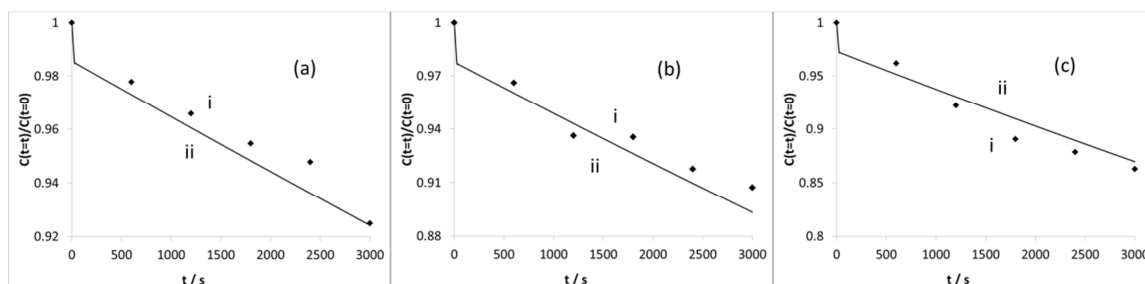


Figura A1.2. Curvas de decaimiento de la concentración adimensional de Tu , durante electrólisis llevadas a cabo en el reactor FM01-LC con la configuración de 10 mallas, a distintos flujos volumétricos a) 0.2 LPM. b) 0.6 LPM. c) 1 LPM. Los datos experimentales (i), son comparados con el modelo de dispersión-reacción-CST (ii).

Los flujos volumétricos de recirculación empleados fueron 0.15, 0.2 y 0.3 LPM. En el eje de las ordenadas se encuentra representada la concentración adimensional como función del tiempo, que se encuentra representado en el eje de las abscisas (x). Los parámetros empleados en la resolución del modelo se encuentran reportados en la Tabla A1.1, los parámetros D_{ax} y K_m , fueron obtenidos de los estudios de caracterización obtenidos previamente en los capítulos 3 y 4 respectivamente.

Tabla A1.1 Parametros considerados para la validación experimental del modelo propuesto.

Q / LPM	u / cm s ⁻¹	Re _p	D_{ax} * cm ² s ⁻¹	Pe	K_m ** cm s ⁻¹
0.2	10.8	61	0.77	26	0.000144
0.6	16.5	128	1.05	27	0.000161
1	20.7	190	1.8	34	0.000175

*Obtenido mediante el análisis de distribución de tiempos de residencia obtenidos en el capítulo 3.

**Obtenido mediante el uso de una correlación adimensional informada en el capítulo 4.

En los experimentos llevados a cabo en el reactor electroquímico FM01-LC con configuración de 10 mallas al igual que en la configuración, se produce un decaimiento más rápido de la concentración de Tiourea conforme se presenta un incremento de la velocidad de flujo (Figuras A1.2 a-c). Este es un comportamiento esperado de un proceso electroquímico operado bajo condiciones de densidad de corriente límite.

Cabe señalar que el mejor ajuste se presenta a un flujo de 0.6 LPM, donde, como se discutió en el capítulo 3 de esta investigación, las desviaciones de fluido son menores, con respecto a otras condiciones de flujo.

Es importante recalcar que los datos de validación de distribución de potencial, se encuentran en proceso de obtención experimental, por lo que no fueron considerados en este trabajo de tesis.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Fecha : 30/11/2011

Página : 1/1

CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE DISERTACIÓN PÚBLICA de DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA) del alumno FERNANDO FELIPE RIVERA ITURBE, matrícula 206380696, quien cumplió con los 321 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha cinco de diciembre del 2011 presentó la DEFENSA de su DISERTACIÓN PÚBLICA cuya denominación es:

MODELAMIENTO Y CARACTERIZACION DE UN REACTOR ELECTROQUIMICO DE FLUJO FM01-LC CON ELECTRODOS TRIDIMENSIONALES ESTRUCTURADOS

Cabe mencionar que la aprobación tiene un valor de 180 créditos y el programa consta de 483 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

- APROBAR -

JURADO

Presidente

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

Secretario

DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA

Vocal

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

Vocal

DR. JOSE LUIS NAVA MONTES DE OCA

Vocal

DR. JOSE SANTIAGO GONZALEZ GARCIA

UNIDAD IZTAPALAPA

Coordinación de Sistemas Escolares

Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, DF, CP 09340 Apdo. Postal 555-320-9000, Tels. 5804-4880 y 5804-4883 Fax: 5804-4876