



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,  
para la obtención del Grado Académico de:

**Doctor en Ingeniería Química**

*En el campo de la Ingeniería Electroquímica*

# **Estudio teórico y experimental de las desviaciones de la idealidad en reactores electroquímicos**

Programa de Electroquímica Aplicada e  
Ingeniería Electroquímica (PRELINE)

**Alejandro N. Colli**

Director: **José M. Bisang**

*Miembros titulares del jurado:*

Cecilia I. Elsner

Arnaldo Visintin

Carlos A. Marozzi

*Miembros alternos del jurado:*

Gustavo A. Pérez Nardini

Manuel López Teijelo

2013



## AGRADECIMIENTOS

*A mi director, José Bisang, que me dio siempre su confianza, estímulo y dedicación, me brindó su experiencia y consejo.*

*A mis padres, mis hermanas y abuela, que me apoyaron en todo lo que intenté sin importar las circunstancias.*

*Al resto de mis familiares, por comprender mis ausencias durante este tiempo.*

*A Gabriel, Javier, Juan Pablo y Omar, con quienes compartí charlas, experimentos y discusiones.*

*A las restantes personas que integran o han integrado el PRELINE.*

*A Juan Manuel, Nicolás, Maximiliano y Agustín por los debates, sus recomendaciones y colaboración.*

*A mis amigos de la escuela, la facultad, del barrio y de la vida.*

*A Sol y a la familia Zanuttini, por la ayuda ofrecida.*

*A los miembros del jurado por su interés y participación en la evaluación de la presente Tesis.*

*Al CONICET por otorgarme becas de postgrado tipo I y II que me permitieron realizar el Doctorado.*

*A la Universidad Nacional del Litoral, la ANPCyT y CONICET por otorgarnos los fondos que permitieron llevar a cabo el trabajo incluido en esta Tesis.*

*A la Facultad de Ingeniería Química por otorgarme un lugar de trabajo para realizar el Doctorado.*



## PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

El trabajo de investigación de esta tesis dio como resultado la publicación de los siguientes trabajos en congresos y artículos en revistas indexadas con referato:

### *Congresos*

1) "Local Mass Transfer Study at Parallel Plate Electrodes Under Laminar Flow Conditions". Autores: A.N. Colli y J.M. Bisang. 64<sup>th</sup> Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Santiago de Querétaro, México, 8-13 Septiembre de 2013.

2) "Mass Transfer Performance of a Parallel Plate Reactor with Convergent Flow". Autores: A.N. Colli y J.M. Bisang. 64<sup>th</sup> Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Santiago de Querétaro, México, 8-13 Septiembre de 2013.

3) "Mass transfer studies in an electrochemical reactor with small interelectrode gaps, typical for drinking water disinfection". Autores: R. Toelzer, A.N. Colli, J.M. Bisang, M.E.H. Bergmann. 63<sup>rd</sup> Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Praga, República Checa, 19-24 Agosto de 2012.

4) "Results from residence time distribution studies using a technical-scale electrochemical reactor for drinking water disinfection". Autores: A.N. Colli, M.E.H. Bergmann, J.M. Bisang. 63<sup>rd</sup> Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Praga, República Checa, 19-24 Agosto de 2012.

5) "Estudio del comportamiento de un reactor con electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional.". Autores: Alejandro Nicolás Colli y José María Bisang. XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Fortaleza, Brasil. 25 al 30 de Marzo de 2012.

6) "Modelling of reactors for solar-powered electrochemical disinfection". Autores: E.R. Henquín, M.E.H. Bergmann, A.N. Colli, J.M. Bisang, A. Rittel. International conference on 120 years of engineering education, Köthen, Alemania, Octubre de 2011.

7) “Aplicación del modelo de dispersión al desempeño hidrodinámico de un reactor electroquímico de placas paralelas.”. Autores: Alejandro Nicolás Colli y José María Bisang. XIX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. 39° Reunión del grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. Alcalá de Henares, Madrid, España. 27 de Junio al 2 de Julio de 2010.

8) “Resolución numérica del modelo de dispersión axial. Comparación con ecuaciones analíticas simplificadas.”. Autor: Alejandro Nicolás Colli. 13° Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Universidad Nacional Del Litoral. 4° Encuentro de Jóvenes Investigadores de Universidades de Santa Fe. Santa Fe, Argentina. 19 y 20 de Noviembre de 2009.

### ***Artículos***

1) "Mass-transfer characterization in a parallel-plate electrochemical reactor with convergent flow" A.N. Colli y J.M. Bisang. *Electrochimica Acta*. **113** (2013) 575-582.

2) "Mass transfer studies in an electrochemical reactor with a small interelectrode gap" A.N. Colli, R. Toelzer, M.E.H. Bergmann y J.M. Bisang. *Electrochimica Acta* **100** (2013) 78-84.

3) "Characterization of a bipolar parallel-plate electrochemical reactor for water disinfection using low conductivity drinking water". E.R. Henquín, A.N. Colli, M.E.H. Bergmann y J.M. Bisang. *Chemical Engineering and Processing* **65** (2013) 45-52.

4) "Validation of theory with experiments for local mass transfer at parallel plate electrodes under laminar flow conditions". A.N. Colli y J.M. Bisang. *Journal of The Electrochemical Society* **160** (2013) E5-E11.

5) "Generalized study of the temporal behaviour in recirculating electrochemical reactor systems". A.N. Colli y J.M. Bisang. *Electrochimica Acta* **58** (2011) 406-416.

6) "Evaluation of the hydrodynamic behaviour of turbulence promoters in parallel plate electrochemical reactors by means of the dispersion model". A.N. Colli y J.M. Bisang. *Electrochimica Acta* **56** (2011) 7312–7318.

## RESUMEN

El objetivo de esta tesis es analizar la influencia del flujo de fluidos en reactores electroquímicos. Se aplica el método estímulo-respuesta para la determinación experimental de los parámetros que caracterizan a las desviaciones de la idealidad. Esta técnica es complementada con cálculos basados en fluidodinámica computacional, CFD. Asimismo, se presentan modelos matemáticos para representar a los reactores, los cuales son comparados con resultados experimentales para establecer la validez de los algoritmos teóricos. La tesis se estructura de la siguiente forma:

En el Capítulo I se hace un resumen de los principales equipos existentes en la ingeniería electroquímica con ventajas y desventajas características de cada uno. Se plantea el problema que da título a la presente tesis y se resumen las metodologías existentes para su resolución.

El Capítulo II trata el modelo de dispersión axial y las condiciones de contorno. Se comparan las diferentes soluciones y se obtienen conclusiones sobre rangos de aplicación. Asimismo, considerando resultados de bibliografía y simulaciones propias se discute la utilización de la técnica en flujo laminar.

El Capítulo III informa los reactores, promotores de turbulencia y condiciones experimentales utilizadas en la presente tesis. Adicionalmente, se presenta el desarrollo de una placa adquisidora de datos que fue utilizada en algunos experimentos.

El Capítulo IV detalla los resultados experimentales de la distribución de tiempos de residencia de los equipos utilizados bajo condiciones en que es posible aplicar el modelo de dispersión. Se presentan resultados experimentales concernientes a la idealidad del pulso. Al respecto, se informan los errores aproximados que se cometen al usar la técnica cuando el estímulo no es ideal.

El Capítulo V analiza las desviaciones de la idealidad de un reactor electroquímico asociado a un tanque de almacenaje, que constituye un arreglo

frecuentemente usado cuando la conversión por paso es baja. Se informan modelos analíticos y resultados experimentales para esta configuración y se discuten las desviaciones con respecto al comportamiento ideal. Asimismo, se examina este arreglo para la determinación experimental de los coeficientes de transferencia de masa discutiendo el error que se comete al utilizar los modelos ideales.

En el Capítulo VI se estudian reactores electroquímicos de placas paralelas. Primeramente, se resuelven las ecuaciones de Navier-Stokes y el balance de materia con el objetivo de determinar la influencia de la zona de entrada fluidodinámica sobre el desempeño del equipo cuando no existen obstáculos en el espacio inter-electrodo. Seguidamente, se estudia el comportamiento en presencia de diferentes promotores de turbulencia. Adicionalmente, se informan las pérdidas de carga y sus correlaciones para los casos tratados.

El Capítulo VII plantea la optimización de los reactores electroquímicos de placas paralelas. Se propone una contracción continua en sentido axial con el objetivo de incrementar la velocidad del fluido y por ende disminuir el espesor de la capa límite y de esta forma incrementar los coeficientes de transferencia de masa locales. Se desarrolla un modelo matemático simplificado y se lo compara con la solución rigurosa obtenida mediante CFD, lográndose un cercano acuerdo entre ellas y con los resultados experimentales.

El Capítulo VIII continúa con la optimización de los reactores electroquímicos en lo atinente a la uniformización de la distribución de corriente en sentido axial. Así, se propone el ingreso del fluido perpendicular al electrodo de trabajo generando un flujo acumulativo en dirección axial que suaviza los altos valores de densidad de corriente existentes a la entrada en electrodos planos paralelos. Se presenta un modelo matemático simplificado y uno riguroso basado en CFD mostrando ambos buena concordancia con los resultados experimentales. Finalmente, se combinan los resultados del Capítulo VII y VIII y se simula, mediante CFD, un reactor mejorado respecto de los convencionales.

## ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS .....	iii
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA .....	v
RESUMEN .....	vii
ÍNDICE GENERAL .....	ix
ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS .....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xxv
Capítulo I. Introducción.....	1
I.1 Introducción.....	3
I.2 Situaciones contempladas en el laboratorio en años precedentes .....	6
I.3 Objetivos principales .....	8
I.4 Modelos hidrodinámicos simplificados.....	10
I.5 Distribución de tiempos de residencia (DTR). .....	17
I.6 Modelos existentes y condiciones de contorno para el MDA .....	19
I.7 Reactores electroquímicos de placas paralelas (REPP).....	27
I.8 Reactor electroquímico de tanque agitado continuo (RETAC).....	33
I.9 Reactores menos convencionales .....	35
I.10 Influencias no contempladas .....	39
I.11 Herramientas adicionales.....	41
I.12 Referencias bibliográficas .....	51
Capítulo II. El modelo de dispersión axial, sus condiciones de borde y limitaciones .....	63
II.1 Introducción .....	65
II.2 Diferentes CB e inicial utilizadas en el presente capítulo .....	66
II.3 Soluciones matemáticas .....	68
<i>II.3.a Sistema cerrado. Solución analítica .....</i>	<i>68</i>
<i>II.3.b Sistema cerrado. Solución numérica (Método implícito) .....</i>	<i>71</i>

II.3.b.1 CB Entrada .....	71
II.3.b.2 CB Salida .....	72
II.3.c Sistema cerrado (sin dispersión) – cerrado .....	73
II.3.d Sistema abierto infinito (abierto-abierto) .....	73
II.3.e Sistema abierto semi-infinito. ....	74
II.3.e.1 cerrado – abierto .....	74
II.3.e.2 cerrado (sin dispersión) – abierto .....	74
II.3.e.3 abierto – cerrado .....	74
II.4 Discusión .....	75
II.5 Alternativa al MDA .....	78
II.6 Limitaciones del modelo de dispersión .....	79
II.7 Conclusiones .....	85
II.8 Apéndice II-A: Deducción de los modelos matemáticos .....	86
II.8-A.1 Sistema abierto-abierto .....	86
II.8-A.2 Cerrado – abierto .....	87
II.8-A.3 Cerrado (sin dispersión) – abierto .....	88
II.8-A.4 Abierto – cerrado .....	89
II.9 Apéndice II-B: Programas computacionales utilizados .....	91
II.9-B.1 Solución del MDA con diferentes CB y CI .....	91
II.9-B.2 Solución de DTR en régimen laminar .....	97
II.10 Referencias bibliográficas .....	100
 Capítulo III. Reactores electroquímicos utilizados .....	 103
III.2 Reactores electroquímicos utilizados .....	106
III.2.a Reactores electroquímicos de placas paralelas .....	106
III.2.a.1 Reactor B-1 .....	106
III.2.a.2 Reactor CB-1 .....	108
III.2.a.3 Reactor CB-2 .....	112
III.2.b Reactor electroquímico utilizados para el tratamiento de aguas .....	115
III.2.c Reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio .....	117
III.3 Promotores de turbulencia .....	121

III.4 Medición de coeficientes de transferencia de materia en reactores electroquímicos con electrodos planos paralelos (REPP).....	123
III.5 Errores en la medición de coeficientes de transferencia mediante electrodos segmentados .....	125
<i>III.5.a Influencia del largo del electrodo</i> .....	125
<i>III.5.b Influencia de las inserciones aislantes entre cada electrodo</i> .....	126
<i>III.5.c Influencia de las resistencias calibradas utilizadas para medir la corriente por segmento</i> .....	127
<i>III.5.d Influencia del flujo migracional</i> .....	128
III.6 Conclusiones.....	129
III.7 Apéndice III-A: Adquisidor de Datos.....	130
III.8 Apéndice III-B: Programas utilizados para el adquisidor.....	135
<i>III.8-B.1 Código fuente para microcontrolador</i> .....	135
<i>III.8-B.2 Código fuente para PC</i> .....	135
III.9 Apéndice III-C: Planos de los equipos.....	141
III.9-C.1 Reactor Electroquímico de placas paralelas CB-1.....	141
III.9-C.2 Reactor Electroquímico de placas paralelas CB-2.....	142
III.10 Referencias bibliográficas.....	143
 Capítulo IV. Distribución de tiempos de residencia.....	 145
IV.1 Introducción .....	147
IV.2 Discusión.....	147
<i>IV.2.a Tiempo de inyección</i> .....	147
<i>IV.2.b Distribución de Tiempos de Residencia (DTR)</i> .....	152
<i>IV.2.b.1 Reactores electroquímicos de placas paralelas</i> .....	154
IV.2.b.1.A Reactor electroquímico B-1 .....	154
IV.2.b.1.B Reactor electroquímico CB-1 .....	162
IV.2.b.1.C Reactor electroquímico utilizado para el tratamiento de agua....	163
<i>IV.2.b.2 Reactor electroquímico de tanque agitado (con electrodo cilíndrico rotatorio)</i> .....	166
IV.3 Conclusiones .....	170

IV.4 Apéndice IV-A: Programas computacionales .....	172
<i>IV.4-A.1- Programa para obtener parámetros experimentales</i> .....	172
IV.5 Referencias bibliográficas .....	179
 Capítulo V. Sistemas electroquímicos recirculantes.....	181
 V.1 Introducción .....	183
V.2 Modelos matemáticos .....	186
<i>V.2.a.1 Modelo de dispersión</i> .....	186
<i>V.2.a.2 Modelo de dispersión simplificado</i> .....	187
<i>V.2.b.1 Modelo de mezcla perfecta (<math>Pe \rightarrow 0</math>)</i> .....	188
<i>V.2.b.2 Modelo de mezcla perfecta simplificado</i> .....	189
<i>V.2.c.1 Modelo de Flujo pistón (<math>Pe \rightarrow \infty</math>)</i> .....	191
<i>V.2.c.2 Modelo de flujo pistón simplificado</i> .....	192
<i>V.2.c.3 Comportamiento límite</i> .....	193
V.3 Determinación de la constante cinética.....	196
V.4 Gráficas de error del MDA riguroso vs. MP y FP simplificados .....	198
V.5 Relaciones Corriente-Tiempo; Corriente-Concentración ( $R \gg 1$ ).....	200
<i>V.5.a Modelo de Dispersión</i> .....	200
<i>V.5.b Modelo de mezcla perfecta</i> .....	201
<i>V.5.c Modelo de flujo pistón</i> .....	201
V.6 Experimental.....	202
V.7 Resultados y discusión .....	203
V.8 Aspectos ingenieriles de los modelos matemáticos desarrollados .....	206
V.9 Conclusiones .....	208
V.10 Apéndice V-A.....	209
<i>V.10-A.1 Dedución Ecuación (V.12) y antitransformación numérica</i> .....	209
<i>V.10-A.2 Dedución de la Ecuación (V.29)</i> .....	210
V.11 Apéndice V-B: Programas utilizados. ....	215
<i>V.11-B.1 Resolución del MDA por antitransformación numérica</i> .....	215
<i>V.11-B.2 Ajuste no lineal de los datos</i> .....	215
<i>V.11-B.3 Función invlap</i> .....	216

V.12 Referencias bibliográficas.....	219
Capítulo VI. Reactor electroquímico de placas paralelas.....	223
VI.1 Introducción.....	225
VI.2 Modelo Matemático.....	228
VI.3 Modelos teóricos basados en un perfil de velocidad analítico .....	231
<i>VI.3.a Reactor de placas paralelas con flujo laminar totalmente desarrollado ..</i>	<i>231</i>
<i>VI.3.b Reactor de placas paralelas con flujo laminar en desarrollo .....</i>	<i>232</i>
<i>VI.3.b.1 Espacio inter-electrodo infinito .....</i>	<i>232</i>
<i>VI.3.b.2 Espacio inter-electrodo finito .....</i>	<i>233</i>
VI.3.b.2.A Perfil de velocidad de acuerdo al procedimiento de Han .....	233
VI.3.b.2.B Perfil de velocidad de acuerdo al modelo de Sparrow.....	234
VI.3.b.2.C Perfil de velocidad de acuerdo al modelo de Sparrow y col.....	235
VI.4 Resultados experimentales. Estudio de la transferencia de masa con el reactor de placas paralelas segmentado vacío.....	239
VI.6 Flujo turbulento .....	247
VI.7 Desempeño del reactor con promotores de turbulencia.....	248
VI.8 Conclusiones .....	254
VI.9 Apéndice VI-A .....	256
VI.10 Apéndice VI-B.....	259
VI.11 Apéndice VI-C: Programas utilizados .....	262
<i>VI.11 C.1 Obtención de los perfiles de velocidad y coeficientes de         transferencia de materia teóricos mostrados en el capítulo.....</i>	<i>262</i>
<i>VI.11 C.2 Resolución numérica de N-S en un rectángulo. ....</i>	<i>264</i>
VI.12 Referencias bibliográficas .....	267
Capítulo VII. Flujo convergente.....	273
VII.1 Introducción .....	275
VII.2 Modelo matemático simplificado.....	276
VII.3 Simulaciones numéricas.....	280
VII.4 Experimentos.....	282

VII.5 Resultados y discusión.....	282
VII.6 Conclusiones.....	295
VII.7 Apéndice VII-A: Método del factor integrante.....	297
VII.8 Referencias bibliográficas .....	300
 Capítulo VIII. Entrada de fluido perpendicular al electrodo.....	 303
VIII.1 Introducción.....	305
<i>VIII.1.a Velocidad de reacción en sistemas electroquímicos.....</i>	<i>305</i>
<i>VIII.1.b Coeficientes de transferencia de materia no uniformes en un reactor             electroquímico de placas paralelas.....</i>	<i>306</i>
<i>VIII.1.c Desviación relativa media como medida de uniformidad .....</i>	<i>309</i>
<i>VIII.1.d Métodos de simulación computacional para el diseño de equipos .....</i>	<i>312</i>
VIII.2 Desarrollo teórico .....	313
<i>VIII.2.a Modelo simplificado .....</i>	<i>314</i>
VIII.3 Transferencia de materia .....	318
VIII.4 Resultados experimentales .....	320
VIII.5 Optimización final.....	323
VIII.6 Conclusiones .....	326
VIII.7 Apéndice VIII-A: Programas con código Matlab .....	328
<i>VIII.7-A.1 Construcción de la gráfica VIII-1 .....</i>	<i>328</i>
<i>VIII.7-A.2 Construcción de la gráfica VIII-2.....</i>	<i>328</i>
<i>VIII.7-A.3 Distribución primaria .....</i>	<i>329</i>
<i>VIII.7-A.4 Solucion Ecuación (VIII.22) .....</i>	<i>331</i>
<i>VIII.7-A.5 N-S entrada perpendicular.....</i>	<i>331</i>
VIII.8 Referencias bibliográficas .....	334
 Capítulo IX. Conclusiones.....	 337
IX.1 Conclusiones finales .....	339
IX.2 Líneas de investigación que derivan de la presente tesis .....	342
IX.3 Referencias bibliográficas.....	344

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Capítulo I. Introducción.....	1
-------------------------------	---

### *Figuras:*

<b>Figura I-1.</b> Esquema para el diseño de reactores electroquímicos .....	9
<b>Figura I-2.</b> Esquema de un reactor de filtro prensa. ....	10
<b>Figura I-3.</b> Reactor Industrial FM21 .....	10
<b>Figura I-4.</b> Esquema de un reactor de electrodo cilíndrico rotatorio.....	11
<b>Figura I-5.</b> Esquema de un reactor de lecho fluidizado.....	11
<b>Figura I-6.</b> Esquema de un reactor de lecho fijo o empacado.. ....	12
<b>Figura I-7.</b> Esquema de un reactor de lecho fijo con espesor variable.....	12
<b>Figura I-8.</b> a) Reactor cilíndrico tridimensional, celda Swiss-roll. b) Vista en corte de reactor cilíndrico de lecho fluidizado. ....	13
<b>Figura I-9.</b> Esquema de celdas utilizadas para el electro-refinado de oro. ....	13
<b>Figura I-10.</b> Esquema de la celda bomba electroquímica. ....	14
<b>Figura I-11.</b> Esquema de un reactor de barril rotatorio. ....	14
<b>Figura I-12.</b> Esquema de celdas de electrocoagulación.....	14
<b>Figura I-13.</b> Celda de electrodiálisis. ....	15
<b>Figura I-14.</b> Celda de electro-flotación .....	15
<b>Figura I-15.</b> Celda discontinua para la producción de permanganato de potasio.....	15
<b>Figura I-16.</b> Tratamiento de $100 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cu}^{+2}$ . Cascada de Eco-cell en serie. ....	15
<b>Figura I-17.</b> Reactor dinámico de lecho particulado. ....	15
<b>Figura I-18.</b> Reactor electroquímico trifásico utilizado para la producción de peróxido de hidrogeno .....	15
<b>Figura I-19.</b> Diagrama esquemático del sistema HCC .....	16
<b>Figura I-20.</b> Esquema de la celda de espacio inter-electrodo capilar .....	16
<b>Figura I-21.</b> Esquema del método estímulo-respuesta .....	17
<b>Figura I-22.</b> Esquema de un reactor con tres zonas.....	21
<b>Figura I-23.</b> Perfiles de concentración en función de las diferentes secciones y números de Pe.....	21
<b>Figura I-24.</b> Esquemas experimentales utilizados con referencia al modelo de	

dispersión.....	25
<b>Figura I-25.</b> a) Modelo suma de dos fases dispersas y b) modelo con fase rápida y fase estancada, e intercambio entre las mismas.....	28
<b>Figura I-26.</b> Diagrama esquemático que muestra la ubicación del marcador y los detectores de cobre en el REPP .....	29
<b>Figura I-27.</b> Ajuste de los datos experimentales.....	29
<b>Figura I-28.</b> a) Vista global de la celda mostrando los detalles de los distribuidores de flujo y las dimensiones geométricas. b) Despiece.....	30
<b>Figura I-29.</b> Esquema del modelo combinado, suma de dos modelos en paralelo .....	30
<b>Figura I-30.</b> a) Esquema del equipo. b) Micrografía del promotor de turbulencia utilizado. ....	31
<b>Figura I-31.</b> Vista esquemática del diagrama experimental .....	33
<b>Figura I-32.</b> Esquema del reactor electroquímico de tanque agitado continuo .....	34
<b>Figura I-33.</b> Diagramas esquemáticos del flujo. a) Relleno en forma de esferas, b) partículas paralelepípedicas .....	36
<b>Figura I-34.</b> Pe vs. Re para partículas planas y esféricas.....	37
<b>Figura I-35.</b> Esquema experimental del reactor líquido-gas discontinuo con múltiples impulsores .....	39
<b>Figura I-36.</b> Características comparativas de las distribuciones de velocidad y polarización de la fase metal en la celda.....	40
<b>Figura I-37.</b> Diagrama del reactor electroquímico de lecho fluidizado.....	41
<b>Figura I-38.</b> Visualización del colorante para diferentes tiempos. ....	42
<b>Figura I-39.</b> a) Descripción de los diferentes componentes de ElectroSynCell <sup>®</sup> , b) Malla plástica utilizada como promotor de turbulencia.....	42
<b>Figura I-40.</b> Representación de la celda utilizada por Bengoa y col. ....	43
<b>Figura I-41.</b> Visualización de colorante en función del tiempo.....	44
<b>Figura I-42.</b> Visualización del colorante en función del caudal .....	44
<b>Figura I-43.</b> a) Simulación de la distribución de hold-up de sólido con $d_p = 264 \mu\text{m}$ , $N = 20$ rps. b) Comparación entre la concentración adimensional en función del radio adimensional de los experimentos y la simulación.....	45
<b>Figura I-44.</b> Esquema del reactor electroquímico FM01-LC junto a sus dimensiones geométricas .....	46
<b>Figura I-45.</b> Vectores de velocidad, indicando magnitud y dirección del fluido en el	

centro del espacio inter-electrodo (2,75 mm) del reactor .....	46
<b>Figura I-46.</b> Coeficientes de transferencia de materia en función del ancho y longitud del electrodo para la velocidad característica de $0,110 \text{ m s}^{-1}$ .....	47
<b>Figura I-47.</b> Perfiles de velocidad obtenidos mediante CFD. $Re = 200$ .....	48
<b>Figura I-48.</b> Diagrama esquemático del reactor electroquímico tubular con ampliación de la zona de ingreso .....	48
<b>Figura I-49.</b> Dimensiones del REEER y distribución de electrodos .....	49
<b>Figura I-50.</b> Campos de concentración y velocidad obtenidos mediante simulación .....	49
Capítulo II. El modelo de dispersión axial, sus condiciones de borde y limitaciones .....	63
<b>Tablas:</b>	
<b>Tabla II-1.</b> Error para distintos $Pe$ .....	78
<b>Figuras:</b>	
<b>Figura II-1.</b> Esquema representativo de la condición de Danckwerts .....	65
<b>Figura II-2.</b> Distribución de tiempos de residencia para diferentes $Pe$ . .....	75
<b>Figura II-3.a.</b> Curvas respuesta, para diferentes $Pe$ , correspondientes a las distintas condiciones de contorno e inicial planteadas previamente .....	76
<b>Figura II-3.b.</b> Curvas respuesta, para $Pe = 75$ , correspondientes a las distintas condiciones de contorno e inicial planteadas previamente .....	77
<b>Figura II-4.</b> DTR obtenidas para el MTS con diferentes números de tanques .....	79
<b>Figura II-5.</b> Consideración de diferentes entradas. ....	80
<b>Figura II-6.</b> Diferentes zonas de importancia industrial para flujo en un tubo en donde existe régimen laminar .....	81
<b>Fig II-7.</b> Simulaciones numéricas de la DTR para flujo totalmente desarrollado en régimen laminar entre dos placas .....	82
<b>Figura II-8.</b> Simulaciones numéricas de la DTR para flujo totalmente desarrollado en régimen laminar entre dos placas .....	83
<b>Figura II-9.</b> Simulaciones numéricas de la DTR para flujo laminar totalmente desarrollado entre dos placas .....	83
<b>Figura II-10.</b> Simulaciones numéricas de la DTR para flujo laminar totalmente desarrollado entre dos placas .....	84

Capítulo III. Reactores electroquímicos utilizados .....103

**Tablas:**

<b>Tabla III-1.</b> Características del reactor electroquímico de placas paralelas B-1 .....	106
<b>Tabla III-2.</b> Características del reactor CB-1 .....	108
<b>Tabla III-3.</b> Características del reactor electroquímico de placas paralelas CB-2.....	113
<b>Tabla III-4.</b> Composición del agua.....	117
<b>Tabla III-5.</b> Principales características del reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio continuo (RECRC).....	118
<b>Tabla III-6.</b> Parámetros geométricos de los promotores de turbulencia.....	122
<b>Tabla III-7.</b> Resumen de las variables experimentales del presente capítulo.....	123
<b>Tabla III-8.</b> Variables utilizadas en la Ecuación (III.4).....	128
<b>Tabla III-A.1.</b> Elementos de circuito, mostrados en la figura III-A.5 a), utilizados para la construcción del adquirente casero .....	134

**Figuras:**

<b>Figura III-1.</b> Esquema del reactor electroquímico de placas paralelas B-1.....	107
<b>Figura III-2.</b> Esquema de los distribuidores de flujo.....	108
<b>Figura III-3.</b> a) Representación esquemática del reactor electroquímico de placas paralelas CB-1 utilizado para determinar los coeficientes de transferencia de materia, locales y globales. b) Vista expandida del equipo.....	109
<b>Figura III-4.</b> a) Corte transversal mostrando la cámara de ingreso de electrolito al reactor. b) Corte en 3D. Flechas azules: dirección de flujo .....	110
<b>Figura III-5.</b> Diagrama esquemático de uno de los 25 segmentos y su soldadura con alambre de constantán junto a su correspondiente resistencia .....	111
<b>Figura III-6.</b> Representación esquemática del cátodo segmentado mostrando la forma geométrica de la junta que permite la creación de un canal convergente ...	111
<b>Figura III-7.</b> Diferentes vistas correspondientes al reactor CB-2.....	112
<b>Figura III-8.</b> Esquema ilustrando la forma de los electrodos segmentados utilizados en el reactor CB-2, previamente al niquelado electroquímico .....	113
<b>Figura III-9.</b> a) Esquema frontal del electrodo segmentado de Cu con electrodeposito de Ni, b) parte posterior .....	114
<b>Figura III-10.</b> Corte longitudinal del reactor CB-2, donde se muestra el camino del	

flujo en flechas azules.....	115
<b>Figura III-11.</b> Despiece del reactor electroquímico de placas paralelas bipolar utilizado para la desinfección de agua .....	116
<b>Figura III-12.</b> Representación esquemática del reactor .....	118
<b>Figura III-13.</b> a) Corte longitudinal y b) transversal del REECRC utilizado en la tesis...	119
<b>Figura III-14.</b> a) Corte transversal del electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional, b) cilindro rotatorio liso de acero inoxidable.....	119
<b>Figura III-15.</b> Diagrama esquemático del circuito de recirculación .....	120
<b>Figura III-16.</b> Distintos promotores de turbulencia utilizados en la presente tesis.....	121
<b>Figura III-17.</b> Vista de la malla plástica desplegada.....	121
<b>Figura III-18.</b> Curvas de polarización para el sistema redox ferricianuro-ferrocianuro ...	124
<b>Figura III-19.</b> Comparación teórica entre la distribución de corriente local y la obtenida por diferentes arreglos de múltiples electrodos.....	125
<b>Figura III-20.</b> Modificación de los perfiles de concentración debido a la existencia de inserciones aislantes entre los electrodos.....	126
<b>Figura III-A.1.</b> Simulación con Proteus <sup>®</sup> , mostrando los elementos de circuito y las condiciones de operación.....	130
<b>Figura III-A.2.</b> Ventana principal y secundaria del software generado para comandar el adquisidor de datos .....	131
<b>Figura III-A.3.</b> Fotografías del adquisidor montado en la protoboard .....	132
<b>Figura III-A.4.</b> Imagen de la plaqueta adquisidora de datos.....	132
<b>Figura III-A.5.</b> Diseño de la plaqueta de circuitos para el adquisidor de datos .....	133
 Capítulo IV. Distribucion de tiempos de residencia.....	145
 <i>Tablas:</i>	
<b>Tabla IV-1.</b> Diferentes condiciones experimentales.....	148
<b>Tabla IV-2.</b> Condiciones experimentales utilizadas.....	153
<b>Tabla IV-3.</b> Resumen de los resultados utilizando mallas plásticas tejidas, WPM, como promotores de turbulencia .....	157
<b>Tabla IV-4.</b> Resumen de los resultados utilizando mallas de plástico desplegadas, EPM1, o bolillas de vidrio como promotores de turbulencia .....	159
 <i>Figuras:</i>	
<b>Figura IV-1.</b> Curvas respuesta correspondiente al pulso no ideal generado con jeringa	

para diferentes trazadores, caudales y volúmenes de inyección .....	148
<b>Figura IV-2.</b> Comparación entre la DTR obtenida por un pulso real y uno ideal para diferentes números de Peclet. ....	150
<b>Figura IV-3.</b> Diagrama de contorno representando la influencia de la no idealidad en el pulso cuando se utiliza el modelo de dispersión axial .....	152
<b>Figura IV-4.</b> Distribución de tiempos de residencia experimentales para el reactor con ambos electrodos de níquel, sin promotores de turbulencia .....	155
<b>Figura IV-5.</b> DTR experimentales obtenidas en el reactor B-1 .....	156
<b>Figura IV-6.</b> DTR experimentales paramétricos en caudal. Mallas plásticas desplegadas, EPM1, como promotores de turbulencia .....	157
<b>Figura IV-7.</b> DTR experimentales paramétricos en el caudal. Bolillas de vidrio como promotores de turbulencia.....	158
<b>Figura IV-8.</b> DTR. Mallas plásticas desplegadas, EPM1 .....	160
<b>Figura IV-9.</b> DTR. Bolillas de vidrio como promotores de turbulencia.....	160
<b>Figura IV-10.</b> Coeficiente de dispersión en función del número de Re. ....	161
<b>Figura IV-11.</b> DTR experimentales para el reactor CB-1 paramétricos en el caudal.....	162
<b>Figura IV-12.</b> DTR para el reactor de desinfección con el diseño original .....	164
<b>Figura IV-13.</b> DTR experimentales. Reactor utilizado para el tratamiento de agua. ....	165
<b>Figura IV-14.</b> DTR para el REECRC .....	167
<b>Figura IV-15.</b> Diagrama de contorno del número de Bodenstein para los electrodos cilíndricos rotatorios lisos .....	168
<b>Figura IV-16.</b> Números de Peclet y Bodenstein en función del número de Taylor para el electrodo cilíndrico tridimensional .....	169
Capítulo V. Sistemas electroquímicos recirculantes.....	181

**Tablas:**

<b>Tabla V-1.</b> Características de las condiciones experimentales .....	202
<b>Tabla V-2 a)</b> Resumen de los datos de correlación .....	205
<b>Tabla V-2 b)</b> Resumen de los errores entre el modelo riguroso y las restantes ecuaciones .....	205

**Figuras:**

<b>Figura V-1.</b> Proceso de electro-síntesis indirecta .....	183
<b>Figura V-2.</b> Batería de flujo.....	183

<b>Figura V-3.</b> Reactor electroquímico Capenhurst.....	184
<b>Figura V-4.</b> Concentración adimensional en el reservorio en función del tiempo para un reactor electroquímico de MP.....	190
<b>Figura V-5.</b> Gráficas de contorno de $\lambda_E$ .....	191
<b>Figura V-6.</b> Concentración adimensional en el reservorio como una función del tiempo para el modelo de FP.....	194
<b>Figura V-7.</b> Diagrama de contorno $\lambda_E$ .....	194
<b>Figura V-8.</b> Gráficas de contorno $\lambda_E$ .....	195
<b>Figura V-9.</b> Comparación de la concentración en el reservorio para un reactor de FP .....	196
<b>Figura V-10.</b> Comparación de la concentración adimensional en el reservorio como una función del tiempo para un reactor electroquímico que cumple con el MD.....	197
<b>Figura V-11.</b> Diagramas de contorno para el error en la evaluación de $\beta$ .....	199
<b>Figura V-12.</b> Concentración del reservorio como función del tiempo .....	204
<b>Figura V-13.</b> $\beta$ de acuerdo a la Ecuación (V.17) como una función de la pendiente experimental ( $m$ ) para diferentes números de Peclet.....	207
<b>Capítulo VI.</b> Reactor electroquímico de placas paralelas.....	223
<b>Tablas:</b>	
<b>Tabla VI-1.</b> Resumen de las variables físicas usadas en el presente capítulo .....	242
<b>Tabla VI-2.</b> Resumen de correlaciones de transferencia de masa .....	246
<b>Tabla VI-3.</b> Rangos de caudales empleados con REPP CB-1 .....	248
<b>Figuras:</b>	
<b>Figura VI-1.</b> Vista esquemática del reactor electroquímico de placas paralelas.....	229
<b>Figura VI-2.</b> Comparación de la derivada de la velocidad en la superficie del electrodo como función de la longitud axial adimensional .....	236
<b>Figura VI-3.</b> Comparación entre los coeficientes de transferencia de materia locales de los diferentes modelos analíticos .....	238
<b>Figura VI-4.</b> Relación entre el número de Sherwood local y el global, como una función de la posición axial en el reactor .....	240
<b>Figura VI-5.</b> Resultados experimentales para las condiciones dadas en la Tabla III-7 del Capítulo III.....	241
<b>Figura VI-6.</b> Coeficientes globales de transferencia de materia.....	242

<b>Figura VI-7.</b> Comparación entre los resultados obtenidos por Pickett y Ali con la ecuación de Lévêque.....	243
<b>Figura VI-8.</b> Comparación entre los resultados obtenidos por Qi y Savinell con la ecuación de Lévêque.....	244
<b>Figura VI-9.</b> Comparación entre los resultados obtenidos por Brown y col. con la ecuación de Lévêque.....	245
<b>Figura VI-10.</b> Número de Sherwood en función de la longitud para el REPP CB-1 en flujo turbulento.....	247
<b>Figura VI-11.</b> Relación entre el coeficiente de transferencia de materia local respecto al valor medio para los diferentes promotores de turbulencia. ....	249
<b>Figura VI-12.</b> Sh medio en función del Re, diferentes promotores de turbulencia. ....	250
<b>Figura VI-13.</b> Caída de presión a través del reactor en función del número de Re.....	251
<b>Figura VI-14.</b> Factor de mejoramiento en función de la velocidad media y Re.....	253
<b>Figura VI-A1.</b> Diagrama esquemático con las variables involucradas.....	256
Capítulo VII. Flujo convergente .....	273

**Tablas:**

<b>Tabla VII-1.</b> Valores de $B_{\lambda/2}(2/3, 2/3)$ , $B_{\lambda/2}(5/3, 2/3)$ y $\Psi$ como una función de $\lambda$ .....	280
---	-----

**Figuras:**

<b>Figura VII-1.</b> Coeficientes locales de transferencia de materia experimentales en función de la posición axial para diferentes valores de $\lambda$ y $Re(0)$ .....	283
<b>Figura VII-2.</b> Desviación relativa media para la distribución de coeficientes de transferencia de materia en función del número de Re .....	284
<b>Figura VII-3.</b> Factor de uniformidad para la distribución de coeficientes de transferencia de materia en función del número de Re .....	286
<b>Figura VII-4.</b> Factor de mejoramiento de la transferencia de materia en función del número de Re .....	287
<b>Figura VII-6.</b> Variación del número de Sherwood local en el ancho del electrodo .....	289
<b>Figura VII-7.</b> Comparación de los valores teóricos del número de Sherwood local en función de la posición axial .....	290
<b>Figura VII-8.</b> Número de Sherwood local en función de la coordenada axial en el reactor para diferentes números de Re.....	292
<b>Figura VII-9.</b> Comparación entre los resultados experimentales de transferencia de	

masa y el modelo teórico simplificado .....	293
<b>Figura VII-10.</b> Comparación entre los resultados experimentales y los valores teóricos del número de Sherwood promedio .....	294
<b>Figura VII-11.</b> Factores de fricción en función del número de Reynolds medio .....	295
Capítulo VIII. Entrada de fluido perpendicular al electrodo .....	303
<b>Tablas:</b>	
<b>Tabla VIII-1.</b> Principales características de la simulación .....	324
<b>Figuras:</b>	
<b>Figura VIII-1.</b> Densidad de corriente en función del potencial para diferentes velocidades angulares .....	305
<b>Figura VIII-2.</b> Distribuciones de corriente en un REPP .....	309
<b>Figura VIII-3.</b> Comparación entre la desviación relativa media en función de la relación de aspecto .....	311
<b>Figura VIII-4.</b> Diagrama esquemático de la zona de ingreso del REPP .....	314
<b>Figura VIII-5.</b> Gradiente de velocidad sobre el electrodo de trabajo .....	317
<b>Figura VIII-6.</b> a) Solapamiento entre el modelo simplificado y la resolución numérica de N-S para la longitud de entrada. b) Longitud de entrada expresada en % del total en donde existirá flujo de retroceso .....	318
<b>Figura VIII-7.</b> Número de Sherwood vs. longitud adimensional .....	321
<b>Figura VIII-8.</b> Número de Sherwood vs. longitud adimensional .....	322
<b>Figura VIII-9.</b> Corte superior de la geometría utilizada para la simulación .....	324
<b>Figura VIII-10.</b> Resultado de la simulación de la distribución de velocidades de reacción en toda el área del electrodo de trabajo .....	325
<b>Figura VIII-11.</b> Distribución de velocidades de reacción en función de la longitud .....	326



## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Área ( $\text{m}^2$ )
$a$	Mitad del espacio inter-electrodo (m)
$a_e$	Superficie específica ( $\text{m}^{-1}$ )
$a_n$	Autovalores dados por Ecuación (I.20)
$b$	Constante perteneciente a Ecuación (I.18)
$B$	Constante dada en Ecuación (I.20)
$B_n$	Constante dada en las Ecuaciones (II.20) y (II.A.32)
$c$	Concentración ( $\text{mol m}^{-3}$ )
$C$	Concentración adimensional
$d$	Diámetro de un tubo (m)
$d_e$	Diámetro externo de electrodo
$d_h$	Diámetro hidráulico = $2h = 4a$ (m)
$d_r$	Diámetro interno del reactor
$D$	Coefficiente de difusión ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$D_a$	Coefficiente de dispersión axial ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$e$	Espesor (m)
$E$	Distribución de tiempos de residencia adimensional (RTD)
$E(t)$	Distribución de tiempos de residencia (RTD)
$E_{\text{SCE}}$	Potencial catódico referido al electrodo de calomel saturado (V)
$F$	Constante de Faraday ( $96485 \text{ C eq}^{-1}$ )
$FM$	Factor de mejoramiento, dado por la Ecuación (VII.29)
$f$	Factor de fricción dado por la Ecuación (VII.31)
$f(X)$	Función arbitraria dependiente de la posición
$g(T)$	Función arbitraria dependiente del tiempo
$h$	Espacio inter-electrodo = $2a$ (m)
$I_{\text{lim}}$	Corriente límite en cada segmento (A)
$j$	Densidad de corriente ( $\text{A m}^{-2}$ )

$k$	Constante cinética ( $\text{m s}^{-1}$ ). Dada por Ecuación (V.3)
$k_f$	Constante de velocidad de reacción ( $\text{m s}^{-1}$ )
$k_m$	Coefficiente de transferencia de materia ( $\text{m s}^{-1}$ )
$k_n$	Constante dada en Ecuación (I.20)
$K$	Integral elíptica completa de primera clase
$\ell$	Transformada de Laplace
$l_e$	Longitud de entrada, cuando el ingreso es perpendicular, ver Figura VIII-4
$L$	Longitud de electrodo (m)
$L_c$	Longitud característica (m)
$L_e$	Longitud de entrada hidrodinámica (m)
$m$	Pendiente de la línea en coordenadas semilogarítmicas del gráfico de concentración o corriente en función del tiempo. Sección V.6
$n$	Número de tanques en el MTS. Ecuación (II.47)
$N$	Número de puntos experimentales
$n_{x,y}$	Número de puntos discretizados en dirección x e y
$O$	Función solución de la Ecuación (VIII.22)
$p$	Presión (Pa)
$P$	Presión adimensional = $p / \rho u_{\text{media}}^2$ (-)
$q$	Cantidad de trazador inyectada
$Q$	Caudal volumétrico ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )
$r$	Constante perteneciente a Ecuación (I.18)
$r_{1,2}$	Relación dada por la Ecuación (V.20)
$R$	Relación entre el volumen del reservorio y el volumen del reactor.
$R_{tr}$	Relación entre tiempo de residencia o medio en el reactor y tiempo medio del pulso = $\tau^r / t_{\text{medio}}^p$
$s$	Variable de Laplace
$t$	Tiempo (s o min)
$t_{\text{medio}}$	Tiempo medio del trazador (s). = $\int_0^{\infty} t E(t) dt$

$T$	Tiempo adimensional = $t u_{\text{media}}/d_h = t/\theta$ (-)
$U$	Potencial (V)
$u$	Velocidad del fluido ( $\text{m s}^{-1}$ )
$u_{\text{media}}$	Velocidad del fluido media ( $\text{m s}^{-1}$ )
$u_s$	Velocidad del fluido superficial ( $\text{m s}^{-1}$ )
$UF$	Factor de uniformidad, dado por la Ecuación (VII.28)
$v$	Variable de transformación. Capítulo II
$u_{x,y,z}$	Velocidad ( $\text{m s}^{-1}$ )
$V$	Volumen del equipo ( $\text{m}^3$ )
$V_i$	Velocidad adimensional, $u/u_{\text{media}}$ ; según Capítulo VI o $u/u_{\text{in}}$ según Capítulo VIII
$W$	Ancho del electrodo (m)
$x$	Coordenada axial (m)
$X$	Coordenada adimensional axial = $x/d_h$ (-)
$X^*$	Variable adimensional = $X/\text{Re}$ (-)
$X^+$	Variable adimensional = $X/l_e$ (-)
$y$	Coordenada axial (m)
$y^*$	Cambio de coordenada dado por la Ecuación (VI.A.11)
$Y$	Coordenada adimensional = $y/d_h$ (-)
$z$	Coordenada cartesiana (m)
$Z$	Coordenada cartesiana adimensional (-)

### Letras Griegas

$\alpha$	Relación entre espacio interelectrodo respecto de la longitud de los mismos
$\alpha_i$	Valores propios dados por la Ecuación (VI.49) (-)
$\alpha_m$	Parámetro función de la corriente total. Ecuación (I.21)
$\beta$	Coefficiente de reacción adimensional. Ecuación (V.9)
$\beta_{\text{dyn}}$	Coefficiente empírico que representa fracción dinámica intercambiada entre fases
$\beta_n$	Autovalores dados por Ecuación (I.24)

$\beta_s$	Coeficiente empírico que representa fracción estática intercambiada entre fases
$\chi_{A,B,C}$	Constantes numéricas dadas por las Ecuaciones (II.31), (II.32) y (II.33)
$\delta_h$	Espesor de la capa límite (m)
$\delta()$	Función delta de Dirac
$\delta_{\text{medio}}$	Desviación relativa media dada por la Ecuación (VII.27)
$\Delta$	Diferencia infinitesimal
$\varepsilon$	Función adimensional definida por la Ecuación (VI.8) (-)
$\phi$	Variable adimensional dada por la Ecuación (VI.40)
$\Phi$	Variable de linealización dada por las Ecuaciones (VI.47) y (VI.A.2)
$\gamma$	Relación de aspecto, $h/W$
$\gamma^+$	Variable adimensional = $l_e/h$ (-)
$\gamma_i$	Factor de peso. Definido por la Ecuación (IV.6)
$\Gamma$	Función gamma (-)
$\eta$	Sobrepotencial (V)
$\varphi$	Porosidad
$\varphi_h$	Función definida por la Ecuación (I.23)
$\vartheta$	Variable adimensional obtenida por integración de la Ecuación (VI.38)
$\kappa$	Conductividad eléctrica ( $\text{mS cm}^{-1}$ )
$\lambda_n$	Autovalores dados por la Ecuación (II.18)
$\lambda_E$	Función dada por la Ecuación (V.24)
$\lambda$	Relación de convergencia, $1-\varpi$
$\Lambda$	Variable adimensional dada por la Ecuación (V.15)
$\nu$	Viscosidad cinemática ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$\nu_e$	Carga electrónica de la reacción de electrodo (-)
$\Pi$	Variable relacionada con la Ecuación (VI.51)
$\theta$	Tiempo de residencia o tiempo medio del trazador, según corresponda
$\Theta$	Función línea de corriente dada por Ecuación (VIII.19)
$\rho$	Densidad ( $\text{kg m}^{-3}$ )

$\sigma$	Variable adimensional dada por la Ecuación (V:A.2)
$\sigma^2$	Varianza. Definida por la Ecuación (I.16)
$\tau$	Tiempo de residencia (s) = $V/Q$
$\tau_M$	Tiempo de residencia en el reservorio (s)
$\tau_R$	Tiempo de residencia en el reactor (s)
$\varpi$	Relación área de salida - área de entrada de fluido
$\omega$	Velocidad de rotación (rpm)
$\Omega$	Variable adimensional = $\pi L/2h$ (-)
$\xi$	Variable adimensional definida por la Ecuación (VI.13)
$\Xi$	Variable involucrada en la Ecuación (VIII.6)
$\psi$	Ecuación error definida por Ecuación (II.46) y (IV.1)
$\Psi$	Función definida por la Ecuación (VII.23)
$\zeta$	Variable adimensional dada por la Ecuación (VI.39)

### Números adimensionales con interpretación física

Bo	Número de Bodenstein = $Pe L_c/L$
Da	Número de Damköhler
Pe	Número de Peclet = $u_{media}L/(\varphi D_a)$
Re	Número de Reynolds = $u_{media} d/\nu$ (-)
Re <sub>a</sub>	Número de Reynolds axial = $4Q(d_r-d_e)/(\pi(d_r^2-d_e^2)\nu)$ (-)
Re <sub>h</sub>	Número de Reynolds = $u_{media} d_h/\nu$ (-)
Re <sub>in</sub>	Número de Reynolds = $u_{in} d_h/\nu = Re_h/\gamma^+$ (-)
Sc	Número de Schmidt = $\nu/D$ (-)
Sh	Número de Sherwood = $k_{m,x} d_h/D$ (-)
Ta	Número de Taylor = $d_e\omega(d_r-d_e)^{1,5}/(4\nu d_e^{0,5})$

### *Subíndices*

medio	Valor medio
max	Valor máximo
M	Mezclador o reservorio
R	Reactor
s	Superficie
x	Variable referida a la coordenada $x$
y	Variable referida a la coordenada $y$

### *Supraíndices*

0	Inicial
f	Final

### **Abreviaturas**

CB	Condiciones de borde
CFD	Mecánica de fluidos computacional
CI	Condición inicial
DCP	Distribución de corriente primaria
DTR	Distribución de tiempos de residencia
EDO	Ecuación diferencial ordinaria
EDP	Ecuación diferencial parcial
EE	Estado estacionario
FP	Flujo pistón
MDA	Modelo de dispersión axial
MP	Mezcla perfecta
MSE	Error cuadrático medio. Definido por la Ecuación (IV.5)
MTS	Modelo de tanques en serie

N-S	Navier-Stokes
REECR	Reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio
REPP	Reactor electroquímico de placas paralelas
RETAC	Reactor electroquímico de tanque agitado continuo
TM	Transferencia de materia



# Capítulo I

Introducción



## I.1 Introducción

Durante el último siglo, la ingeniería electroquímica ha contribuido de manera significativa al progreso social. Múltiples aplicaciones tecnológicas que involucran fenómenos electroquímicos, han permitido el desarrollo de los procesos industriales para la fabricación de productos químicos, como la producción de cloro-álcali, clorato, hidrógeno, adiponitrilo precursor de nylon, y una amplia variedad de metales incluyendo aluminio, cobre y zinc, entre otros. El aumento de las preocupaciones sobre las consecuencias de las emisiones de CO<sub>2</sub> ha llevado al rápido crecimiento del desarrollo y la expansión de sistemas de generación de energías renovables. Debido a la intermitencia de estas tecnologías, la energía debe ser almacenada, por ejemplo en baterías de flujo redox. Cada aplicación tecnológica consiste en componentes (electrodos, electrolitos, separadores, etc) que se ajustan en respuesta a variables económicas predominantes (como el costo de inversión, energía, materias primas, calidad del producto), y a la hábil manipulación de las variables de diseño (por ejemplo: voltaje de la celda, conversión, calidad del producto).

La ingeniería electroquímica implica la investigación y el uso de principios fundamentales (termodinámica, cinética de reacción y los fenómenos interfaciales, el flujo de fluido, transferencia de calor y masa, distribuciones de corriente y potencial) necesarios para resolver problemas prácticos. Tiene que ver con la concepción, el diseño, la creación de prototipos, la caracterización del rendimiento, el modelado, el cálculo y la predicción de las velocidades de reacción, el control y optimización de reactores electroquímicos en condiciones técnicas reales, de modo que los procesos industriales puedan llegar a su rendimiento óptimo. Así, se aplican principios científicos para el entendimiento y perfeccionamiento de equipos tecnológicos, basándose en diversas disciplinas relacionadas para alcanzar sus objetivos.

La ingeniería electroquímica incorpora nociones de la ingeniería química, la cual posee el mismo marco teórico, a excepción de los fenómenos derivados de la distribu-

ción de potencial eléctrico. Al igual que en la ingeniería química, se centra en la elección apropiada del reactor, su tamaño y la geometría, el modo y condiciones de operación [1]. La coincidencia entre ambas es considerable. Por ejemplo, la dinámica de fluidos, transferencia de calor y masa, la termodinámica, optimización y el control de procesos se basan en los mismos principios cuando se utiliza tanto un reactor electroquímico como uno catalítico. Sin embargo, como se verá mas adelante, existen equipos diferentes entre ambas disciplinas, presentándose en la ingeniería electroquímica situaciones no contempladas dentro de la ingeniería química.

En la década de 1970 se sentaron las bases teóricas de la ingeniería electroquímica. Durante muchos años, sin embargo, se hizo poco uso de este conocimiento en el diseño de reactores. Esto se debió principalmente a las ecuaciones matemáticas relativamente complejas relacionadas con esta tarea. En las últimas dos décadas, la situación se ha caracterizado por el rápido desarrollo de programas computacionales. Gran parte de la investigación académica a nivel mundial en el área de la ingeniería electroquímica se centra en la disminución de los consumos energéticos de los procesos industriales existentes y el desarrollo e implementación de nuevos procesos y dispositivos de conversión y almacenamiento de energía. El costo de la electricidad es una parte considerable del costo variable de producción, por ejemplo, 40-50% para el proceso de cloro-álcali y hasta el 80% para la obtención de clorato de sodio. Más del 6% de la electricidad generada en los EE.UU. se utiliza en procesos electrolíticos [2]. Con el aumento de los costos de la electricidad, se vuelve necesario el desarrollo de procesos electrolíticos más eficientes. Es responsabilidad del ingeniero electroquímico en la industria la gestión simultánea del consumo eléctrico y la producción química. Se deben aplicar los principios científicos e ingenieriles relevantes para el diseño, construcción y operación del proceso en una forma segura, económica y ambientalmente sustentable. Una mejor comprensión de los conceptos y la aplicación de nuevos materiales pueden dar lugar a diseños de celdas y procesos más eficientes [2].

Los procesos electroquímicos son complejos debido a que involucran simultáneamente varios fenómenos diferentes, incluyendo a la resistencia óhmica de la solución, las limitaciones de la transferencia de materia sobre los reactivos y productos, y procesos de transferencia de carga. La relevancia de los mismos depende de la geometría del equipo, densidad de corriente y flujo de fluidos. Debido a que las velocidades de reacción son generalmente no uniformes, la importancia relativa de estos fenómenos puede variar fuertemente con la posición dentro de la celda, ya sea porque la forma del electrodo no se presta a ese resultado, o porque la economía del proceso no lo permite. Como consecuencia, es usualmente difícil predecir el comportamiento del reactor electroquímico sólo con intuición [3].

En el pasado, la ingeniería electroquímica se orientó principalmente hacia la electroquímica y en menor medida hacia la ingeniería química. Una colaboración más estrecha con la segunda debe establecerse en el futuro, especialmente en la solución de problemas que surgen en el escalado y optimización, en particular aquéllos con electrodos tridimensionales, o los que involucran membranas. El conocimiento de numerosos procesos todavía no está completo, a pesar de que existen muchos que se aplican a escala industrial.

La contribución de la ingeniería electroquímica para la investigación y el desarrollo de estos procesos puede ser muy valiosa. Así, los principios fundamentales de termodinámica, cinética, hidrodinámica, transporte de masa y distribución de potencial y corriente tienen que ser transformados en conceptos de ingeniería para alcanzar un mínimo económico y productos de alta calidad. Las acciones de innovación están en este caso impulsadas por: (i) reducir los costos operativos, (ii) aumentar la calidad del producto, (iii) minimizar los efluentes, (iv) reducir los costos de inversión y (v) reducir al mínimo los riesgos ambientales y de seguridad. Estos requisitos están relacionados principalmente con el aumento de las regulaciones legislativas, costo de mano de obra, materias primas y energía [4]. La contribución de la ingeniería electroquímica para la investigación y el desarrollo de estos procesos se infiere como muy valiosa [5].

## **I.2 Situaciones contempladas en el laboratorio en años precedentes**

Un aspecto fundamental para la producción electroquímica de una sustancia lo constituye el diseño racional del reactor electroquímico en base a algoritmos matemáticos cuya validez haya sido corroborada con evidencias experimentales. Siguiendo esta filosofía de trabajo, en años previos en este laboratorio se elaboraron modelos con complejidad creciente para el diseño de reactores electroquímicos.

De ese modo se analizó el caso de reactores con configuración cilíndrica y reacciones con control cinético tipo Tafel [6] o con control mixto tomando en consideración el efecto resistivo de la fase metal del electrodo. El estudio se extendió considerando el efecto de la resistencia de la fase solución [7, 8]. La generación de gases en los electrodos produce variaciones en la resistividad efectiva de la dispersión gas-electrolito en el espacio inter-electrodo, tanto para electrodos planos [9] o utilizando electrodos de metal desplegado [10]. Los modelos también fueron extendidos para analizar el efecto de estas variables en reactores con electrodos bipolares [11] operando bajo condiciones que minimicen las corrientes parásitas. También se ha analizado la distribución de corriente ocasionada por las corrientes parásitas en reactores con electrodos bidimensionales [12, 13]. Análogamente, se analizó el efecto de las corrientes parásitas sobre la distribución secundaria de corriente en reactores electroquímicos bipolares con electrodos planos paralelos [14]. Se efectuó una comparación con resultados experimentales obtenidos usando como reacciones test la generación de hidrógeno y oxígeno desde soluciones alcalinas. Posteriormente, se realizó una comparación entre las distribuciones primaria y secundaria en reactores con electrodos planos paralelos bipolares [15]. El caso de reactores bipolares con electrodos tridimensionales con una única reacción fue analizado [16], adicionalmente se consideró un sistema multi-reaccionante [17]. Se ha obtenido que los modelos teóricos reproducen la tendencia de los resultados experimentales en ambos casos. El estudio teórico y experimental de reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales monopolares también fue abordado por este grupo de trabajo.

Así, se consideró la adopción del espesor del electrodo cuando el sistema es operado en condiciones de corriente límite [18]. Posteriormente, se modelan las distribuciones de corriente y potencial en electrodos porosos con un control cinético por transferencia de carga [19]. Adicionalmente, se ha estudiado el caso de sistema multi-reaccionante en electrodos de lecho empacado [20].

Otra área de investigación que se ha tratado es el estudio de la transferencia de masa en reactores electroquímicos. Se analizaron las condiciones de transferencia de masa en electrodos de fieltro de hierro para su uso como cátodo tridimensional en reactores de eliminación de contaminantes [21]. Se ha evaluado la factibilidad de emplear la deposición de mercurio desde soluciones cloruradas como reacción test para estudios de transferencia de masa [22]. Se estudió la transferencia de masa empleando electrodos cilíndricos rotatorios constituidos con estructuras tridimensionales. Se analizó la transferencia de masa para el caso de electrodos cilíndricos rotatorios formados por paquetes de metal desplegado [23]. La investigación se extendió a estructuras constituidas por un apilamiento de mallas de alambre tejido [24]. Se analizó la factibilidad del empleo de estas unidades para la eliminación y recuperación de cadmio desde efluentes [25]. En estos trabajos [23-25], fue posible correlacionar los resultados experimentales por medio de ecuaciones que involucran números adimensionales y que permiten el cálculo del coeficiente de transferencia de materia global en estas estructuras tridimensionales.

El empleo de reactores electroquímicos para la eliminación y recuperación de contaminantes fue analizado en una serie de trabajos realizados en este laboratorio. Se ha recuperado plata a partir de soluciones de fijado fotográfico [26] y se ha removido mercurio desde soluciones cloruradas por cementación con fieltro de hierro [27]. La eliminación por vía electroquímica de cadmio desde soluciones diluidas fue estudiada en una serie de trabajos. De ese modo, se analiza la remoción de cadmio con el empleo de electrodos tridimensionales de fieltro de hierro [28], mediante un reactor discontinuo con un electrodo cilíndrico rotatorio [29], extendido al caso continuo [30]. Mientras que se ha mejorado notablemente la capacidad de trabajo del reactor con soluciones muy

diluidas operando con un cilindro rotatorio constituido por paquetes de mallas de metal desplegado [31]. La aplicación de reactores bipolares con electrodos tridimensionales rotatorios para la recuperación de cobre y cadmio fue analizada [32].

La oxidación de soluciones agotadas conteniendo Fe(II) fue investigada [33]. Se estudió la eliminación de arsénico desde ácido fosfórico grado técnico para transformarlo en grado alimenticio mediante reducción sobre un cátodo tridimensional de mallas de cobre [34]. Se examinó la factibilidad de recuperar estaño desde soluciones diluidas mediante su deposición sobre un cátodo rotatorio de mallas de metal desplegado [35]. El tratamiento de gases de escape conteniendo  $\text{SO}_2$  fue también estudiado [36].

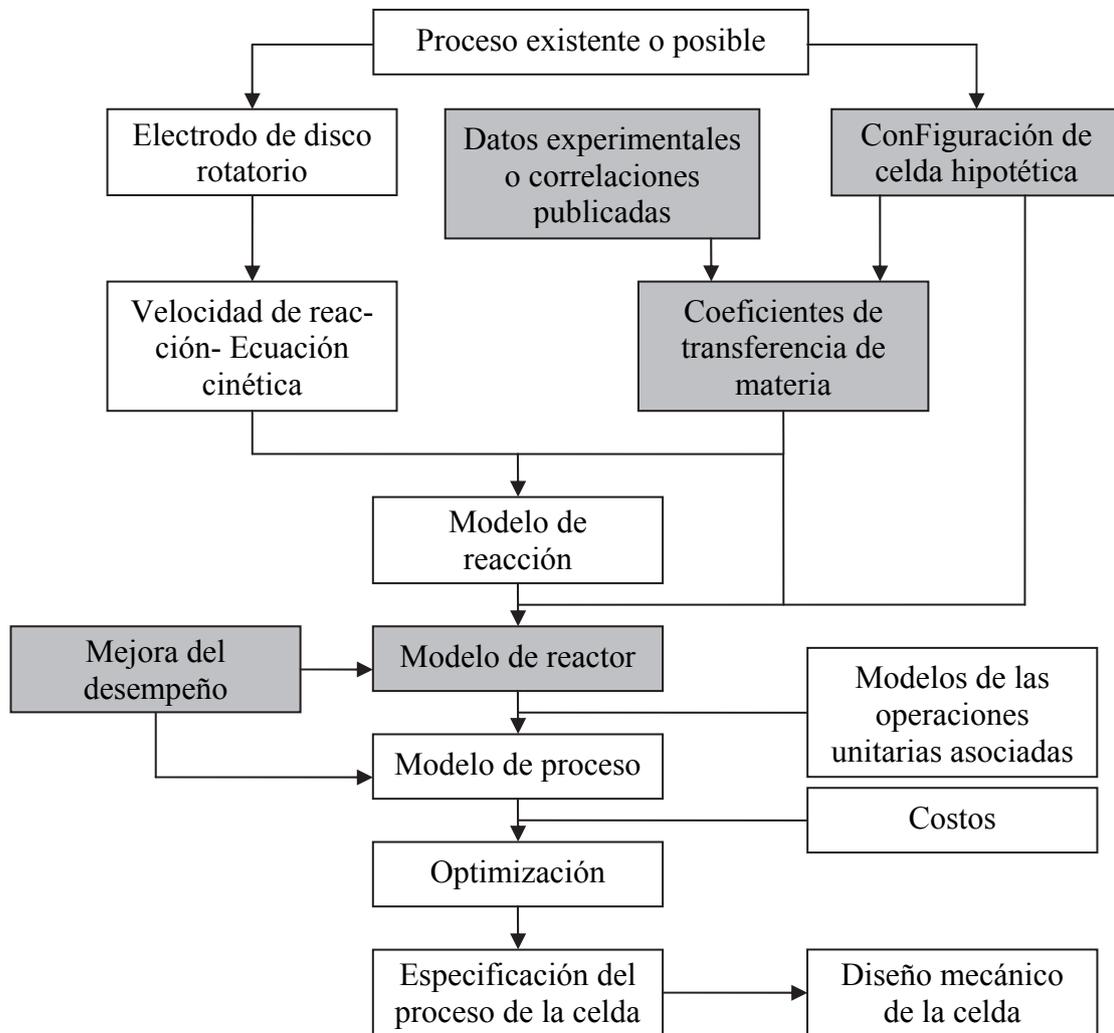
Se concluye que los estudios teóricos y experimentales de reactores electroquímicos realizados en este laboratorio han sido tratados según enfoques parciales. Es decir, se toma en cuenta aspectos que influyen en el diseño de estas unidades pero simplificando otros que también lo condicionan. Ello vuelve necesario centrar la atención en la distribución de velocidades del fluido que, acoplada a la distribución de potenciales, definirá el comportamiento del reactor. Ambas sufren variaciones abruptas punto a punto en este tipo de equipos afectando el desempeño integral.

De ese modo, en el desarrollo de la tesis doctoral se pretende extender la experiencia adquirida en el modelado de reactores electroquímicos a la situación aún faltante de desviaciones de la idealidad como consecuencia del flujo de fluidos. Ello, unido a la información que se ha generado en años precedentes sobre la transferencia de masa en diferentes estructuras y de distribución de corriente, permitiría contribuir al desarrollo de los reactores electroquímicos.

### **I.3 Objetivos principales**

Se propone estudiar la influencia de la fluidodinámica, mediante la medición de la distribución de tiempos de residencia, sobre el desempeño de reactores electroquímicos y el efecto que introduce sobre la transferencia de masa.

El objetivo general de la presente propuesta es la ampliación en la comprensión de los fenómenos fisicoquímicos existentes en reactores electroquímicos y la generación de algoritmos confiables para ser utilizados en el diseño, optimización o control de estas unidades.

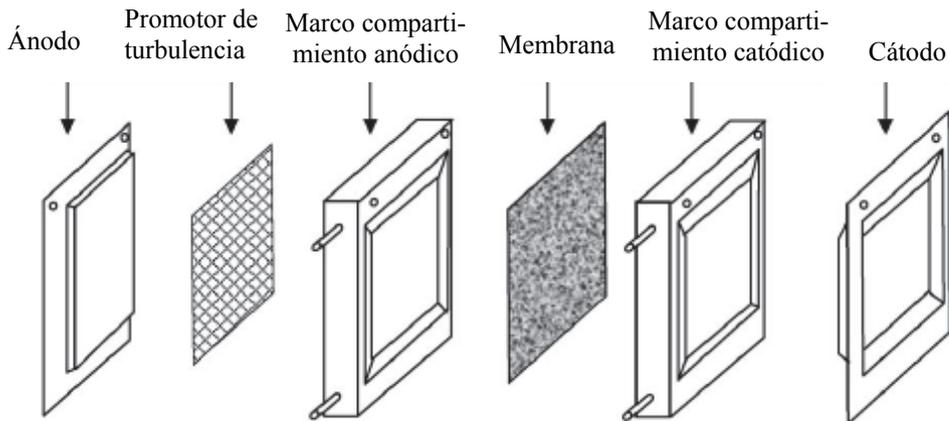


**Figura I-1** Esquema para el diseño de reactores electroquímicos [37].

La Figura I-1 muestra un esquema intuitivo de los pasos a seguir para el diseño de reactores electroquímicos [37]. En particular, los cuadros oscuros son aquéllos en donde el trabajo propuesto en esta tesis puede incrementar el conocimiento existente. Así, el estudio propuesto permitirá obtener unidades nuevas más compactas y eficientes, optimizar las existentes y finalmente concebir ecuaciones válidas para el diseño y control industrial de estos dispositivos.

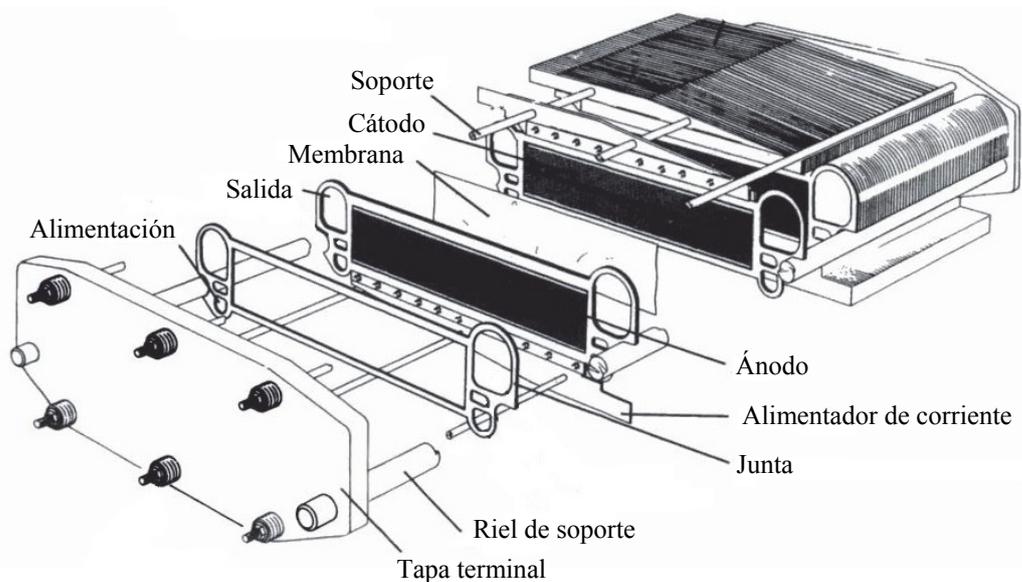
### I.4 Modelos hidrodinámicos simplificados

Los modelos ideales de flujo pistón (FP) y mezcla perfecta (MP) son preferidos por los ingenieros cuando se diseñan equipos para la producción de compuestos o tratamiento de efluentes, debido a que las ecuaciones que los describen son sencillas.



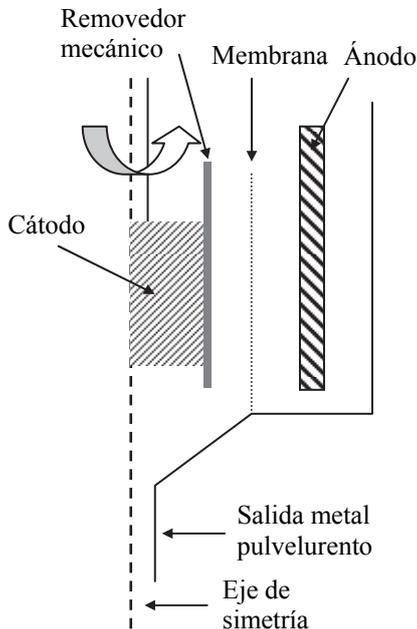
**Figura I-2.** Esquema de un reactor de filtro prensa.

El comportamiento real de estas unidades se desvía siempre de las situaciones idealizadas. Las desviaciones son causadas por recirculación de fluido y creación de zonas estancas o muertas. Esto ocurre en todos los equipos de procesos, como ser: intercambiadores de calor, columnas rellenas, reactores químicos y electroquímicos.



**Figura I-3.** Reactor Industrial FM21

Las desviaciones del flujo ideal deben evitarse ya que, algunas veces, disminuyen el rendimiento y distorsionan la información cuando se desean obtener parámetros



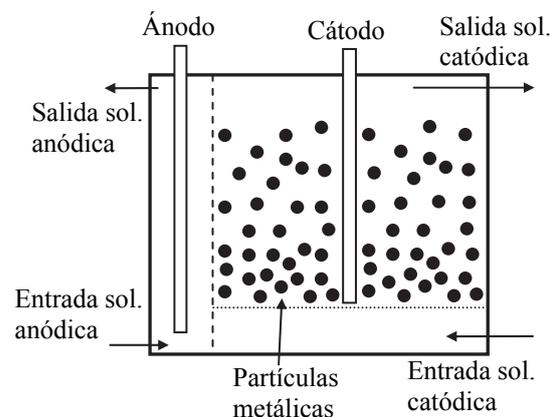
**Figura I-4.** Esquema de un reactor de electrodo cilíndrico rotatorio.

cinéticos o fisicoquímicos. Por otra parte, el conocimiento de la conducta exacta de un determinado equipo posibilita el correcto cambio de escala [38] y optimización [39].

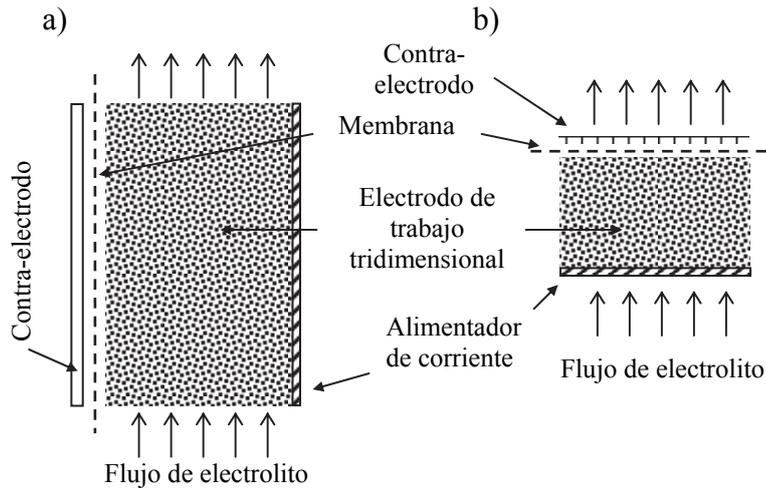
Se han propuesto numerosos reactores electroquímicos que posibilitan la obtención de diversos productos [40], en fase sólida, líquida o gaseosa. En los últimos años, debido a leyes más estrictas y al desarrollo de nuevos materiales electro-activos que mejoran las condiciones de reacción, se han revalorizado técnicas electroquímicas como competidoras de las convencionales. Así, se puede lograr la

reducción por vía electroquímica de la carga contaminante en efluentes en forma ventajosa, no sólo en términos de costos sino también por la gran eficiencia y poco espacio requerido [41].

A continuación se esquematizan los equipos más conocidos dentro del área de la ingeniería electroquímica. Las Figuras I-2 y I-3 muestran reactores de configuración filtro prensa [42]. La Figura I-4 representa un reactor con electrodo cilíndrico rotatorio [43], mientras que las Figuras I-5 y I-6 uno de lecho fluidizado [44] y de lecho fijo [45], respectivamente.

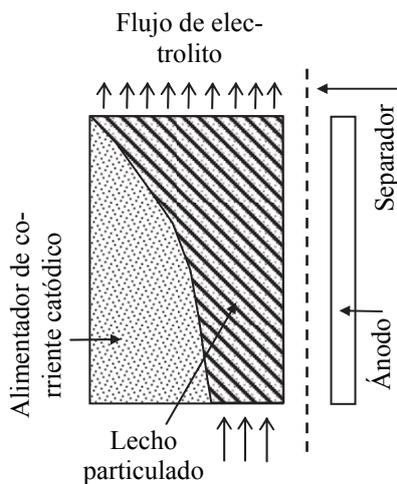


**Figura I-5.** Esquema de un reactor de lecho fluidizado.



**Figura I-6.** Esquema de un reactor de lecho fijo o empacado. a) Flujo cruzado de corriente y electrolito. b) Flujo paralelo entre corriente y electrolito.

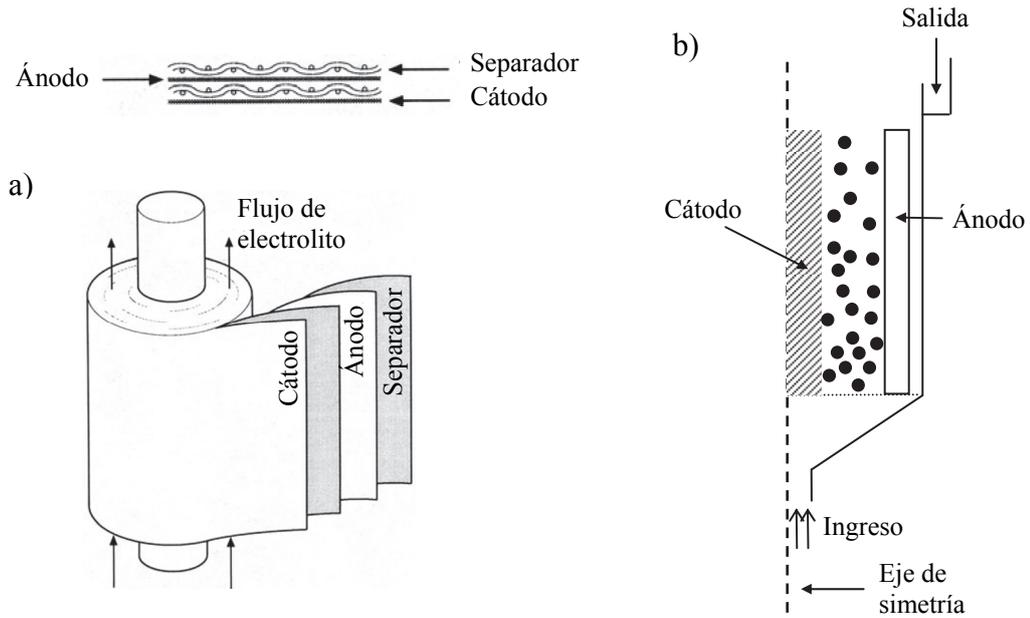
En la Figura I-7 el reactor de lecho fijo posee un espesor de lecho variable en la dirección del flujo, Envirocell<sup>®</sup>, con el fin de volver más eficiente al equipo [46]. Reactores



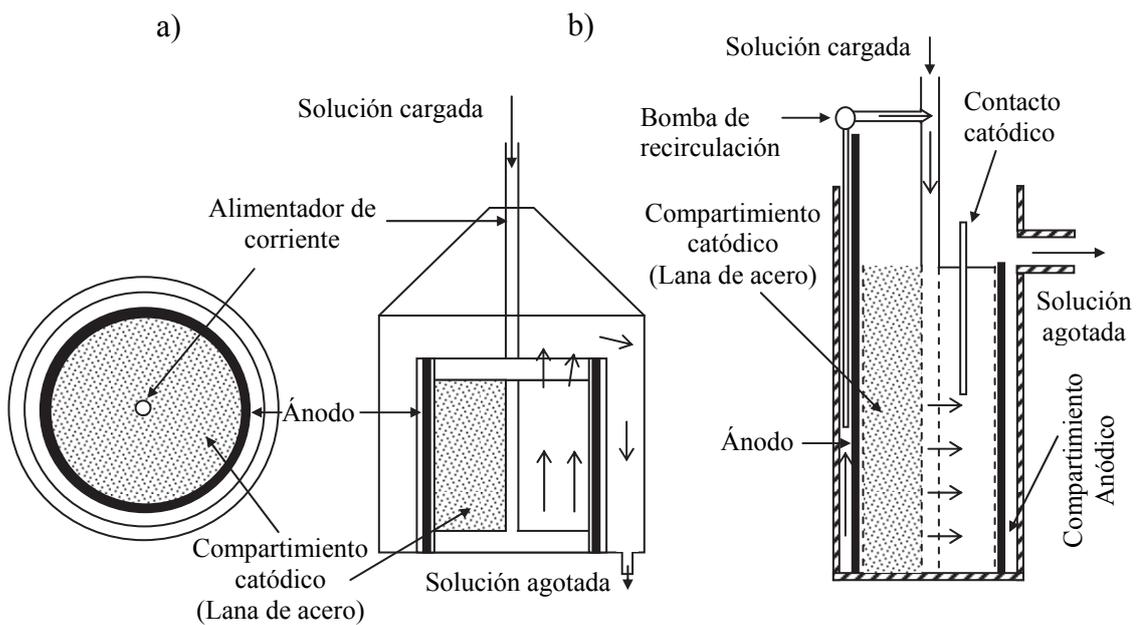
**Figura I-7.** Esquema de un reactor de lecho fijo con espesor variable.

de configuración cilíndrica para lechos fijos o fluidizados [47] son esquematizados en Figura I-8. Reactores no tan usuales como los utilizados para la refinación de oro, celda Zadra [48] en sus dos variantes, son dados en Figura I-9. La celda bomba electroquímica, Figura I-10, posee como ventaja que los coeficientes de transferencia de materia pueden ser controlados independientemente del flujo de electrolito [46]. La Figura I-11 muestra un tambor rotatorio [49], equipo habitual para la electrodeposición de metales sobre objetos pequeños,

y que ha sido también adaptado para el tratamiento de efluentes [50]. Las Figuras I-12 a I-14 informan reactores menos convencionales usados para electrocoagulación, electrodiálisis, y electroflotación [51], respectivamente. La celda Neue Bitterfelder [40], utilizada específicamente para la producción de permanganato de potasio se muestra en la Figura I-15.



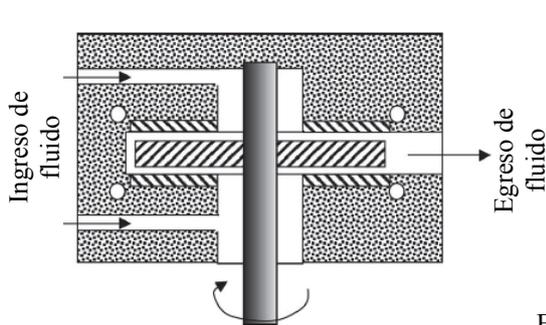
**Figura I-8.** a) Reactor cilíndrico tridimensional, celda Swiss-roll. b) Vista en corte de reactor cilíndrico de lecho fluidizado.



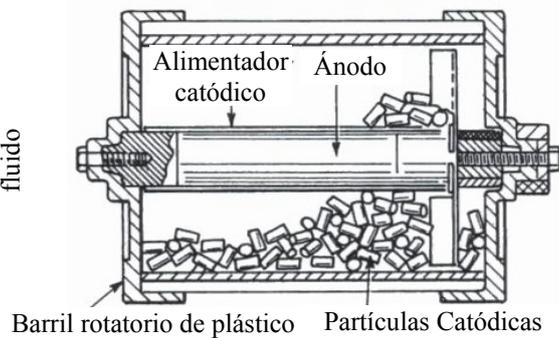
**Figura I-9.** Esquema de celdas utilizadas para el electro-refinado de oro, a) Celda Zadra tradicional, b) Celda Zadra modificada para mejorar las condiciones de transferencia de masa.

Un reactor muy popular empleado para el tratamiento de efluentes mediante un reactor electroquímico de electrodo cilíndrico rotatorio (REECR), conocido como Eco-cell® en cascada [52] es presentado en Figura I-16. Las Figuras I-17 a I-18 ilustran el caso de un reactor de lecho particulado [53] y uno trifásico [54, 55], respectivamente.

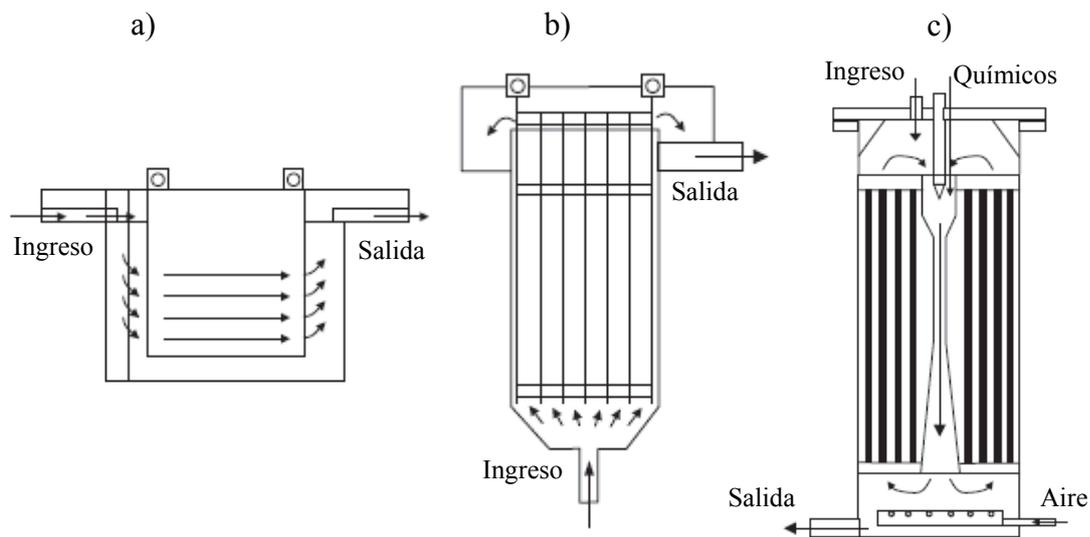
Este último, en configuración de lecho goteante, es conveniente cuando el reactivo se encuentra en fase gas y tiene baja solubilidad en el electrolito, tal es el caso de la producción de peróxido de hidrógeno por reducción de oxígeno, también se utiliza en un esquema recirculante, en el almacenamiento de energía mediante las baterías de flujo [56]. La Figura I-19 muestra la celda electroquímica tipo hidrociclón (HCC) [57] la cual posee condiciones de transferencia de materia mejoradas respecto de celdas bidimensionales, siendo muy útil para el tratamiento de soluciones muy diluidas (concentraciones menores a 100 ppm).



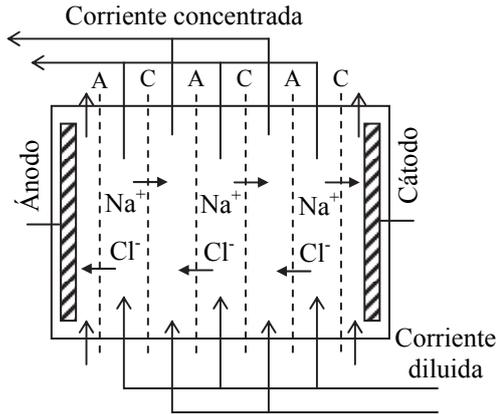
**Figura I-10.** Esquema de la celda bomba electroquímica.



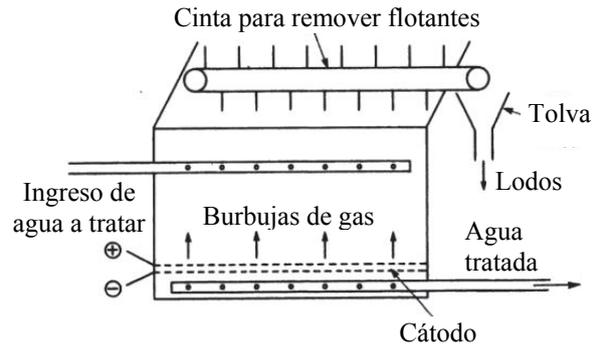
**Figura I-11.** Esquema de un reactor de barril rotatorio, utilizado para la remoción de metales.



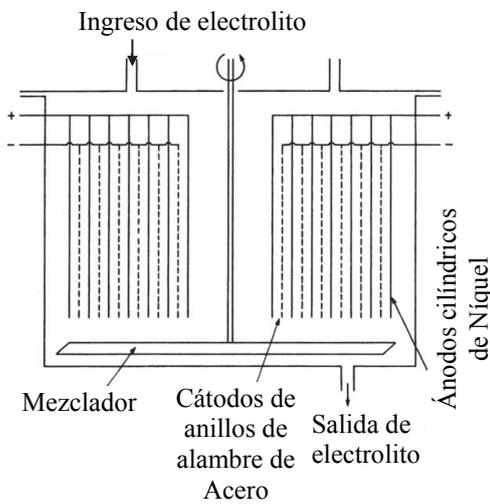
**Figura I-12.** Esquema de celdas de electrocoagulación. (a) Flujo Horizontal, (b) Flujo Vertical. (c) Configuración cilíndrica.



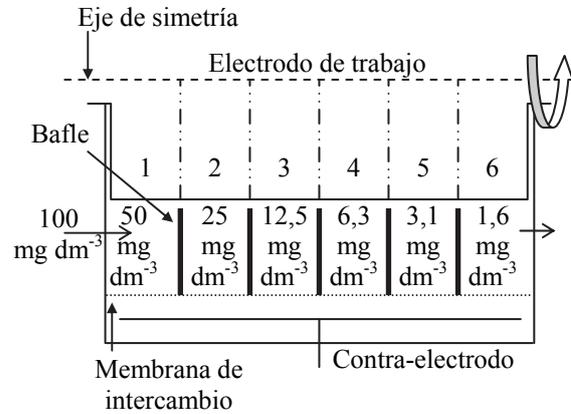
**Figura I-13.** Celda de electrodiálisis, A) membrana aniónica, C) membrana catiónica.



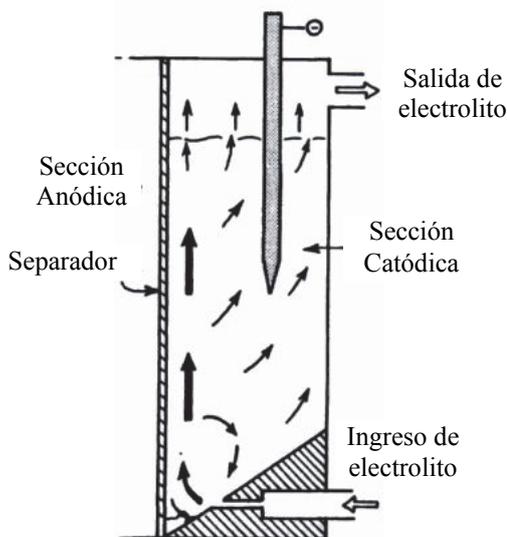
**Figura I-14.** Celda de electro-flotación.



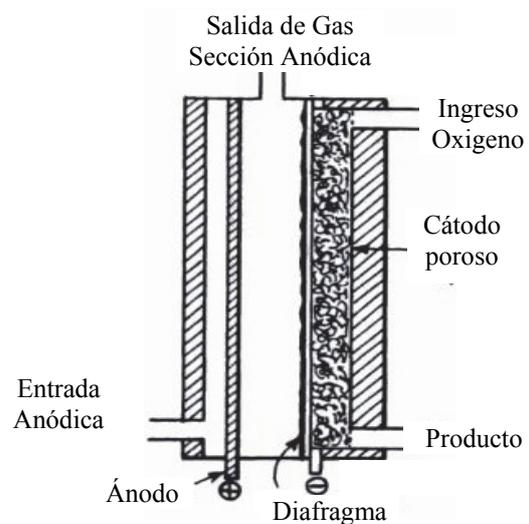
**Figura I-15.** Celda discontinua para la producción de permanganato de potasio (Celda Neue Bitterfelder).



**Figura I-16.** Tratamiento de  $100 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cu}^{+2}$ . Cascada de Eco-cell en serie.



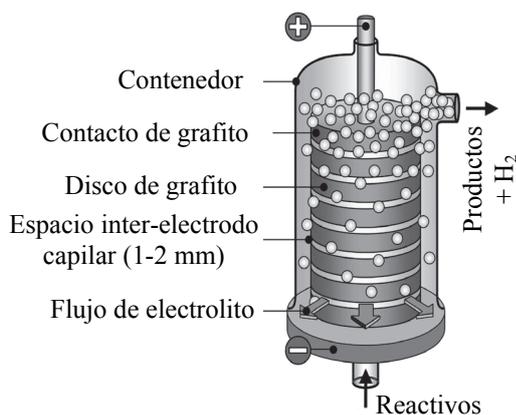
**Figura I-17.** Reactor dinámico de lecho particulado.



**Figura I-18.** Reactor electroquímico trifásico utilizado para la producción de peróxido de hidrógeno.

La celda de flujo capilar se muestra en la Figura I-20, presenta espacios inter-electrodo muy pequeños y arreglo bipolar, es muy utilizada para la electro-síntesis de compuestos orgánicos debido a la baja conductividad del electrolito [4]. Esta apretada síntesis pretende mostrar la variedad y complejidad de los reactores electroquímicos. Además, en algunos casos existe generación de gases en los electrodos como un producto deseado o como consecuencia de reacciones secundarias. Ello sumado a las variadas y complicadas geometrías nos induce a pensar que para realizar el diseño, prueba piloto o cambio de escala no siempre puedan aplicarse los modelos ideales de FP o MP.

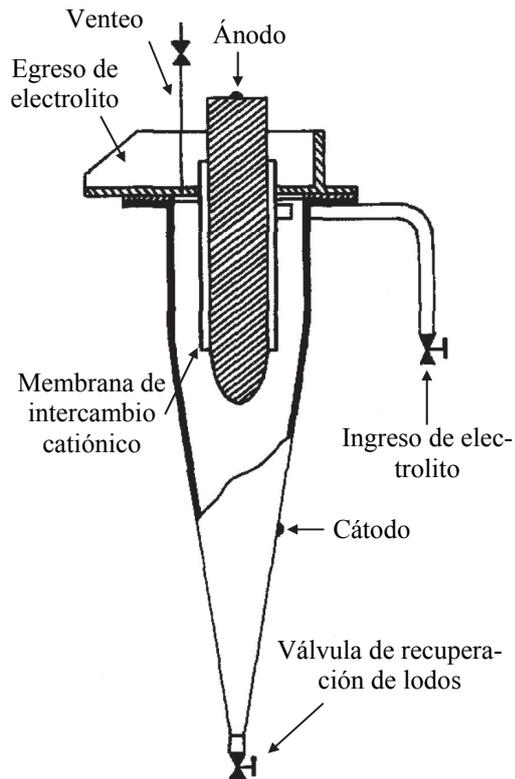
Por ello y con el objetivo de lograr su caracterización, se han propuesto técnicas para



**Figura I-20.** Esquema de la celda de espacio inter-electrodo capilar.

para obtener una interpretación del comportamiento hidrodinámico de los equipos. En un principio se ha planteado estudiar el tiempo que permanece un elemento de fluido en un recipiente, o más precisamente, la distribución de tiempos de residencia de la corriente del fluido, modalidad de trabajo derivada de la ingeniería de las reacciones químicas [58-60]. Opciones alternativas proponen utilizar

trazadores coloreados, mediante filmación y reprocesamiento en cámara lenta se obtiene la distribución de fluido en todo el equipo. Finalmente se han utilizado técnicas computacionales con el fin de predecir el comportamiento sin la realización de experimentos.

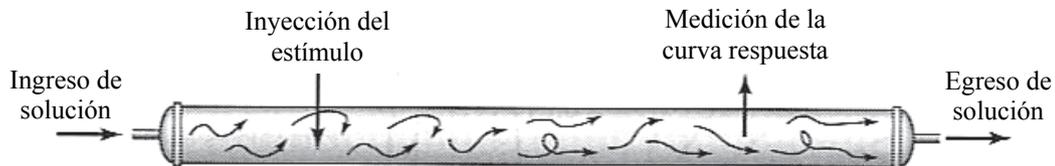


**Figura I-19.** Diagrama esquemático del sistema HCC.

### I.5 Distribución de tiempos de residencia (DTR)

Danckwerts [61] genera un trabajo pionero en donde se introducen los conceptos de reactores no ideales y DTR; adicionalmente propone las condiciones de borde (CB) “cerradas”, por ello denominadas condiciones de “Danckwerts”. La importancia del trabajo de Dankwerts radica en dos aspectos:

(i) Proponer un método para estudiar las desviaciones de la idealidad, posteriormente denominado “estudio de los tiempos de residencia” o “método estímulo-respuesta”, esquematizado en la Figura I-21. Consiste en tratar al sistema en estudio en forma macroscópica, introduciendo un estímulo a la entrada del equipo y observando la respuesta en la salida. El estímulo generalmente es una inyección de trazador en el fluido de ingreso al reactor electroquímico, mientras que la respuesta es la variación temporal de su concentración al egresar del recipiente. Usualmente, se emplean como trazadores sustancias que se puedan detectar fácilmente y que no perturben el tipo de flujo en el recipiente.



**Figura I-21.** Esquema del método estímulo-respuesta.

(ii) Definir uno de los modelos posibles, el modelo de dispersión axial (MDA), para tomar en consideración a las desviaciones de la idealidad. Danckwerts resuelve el MDA para una reacción química homogénea de primer orden en estado estacionario (EE) en forma analítica. Ambos aspectos motivaron la producción de importantes contribuciones por otros autores.

El modelo de Flujo Pistón (FP) supone que todas las partículas de trazador, introducidas en la entrada del equipo, poseen el mismo tiempo de residencia. En cualquier otra situación, las partículas permanecerán diferentes tiempos dentro de ese equipo. El

caso límite opuesto lo constituye el modelo de Mezcla Perfecta (MP), el que supone que las partículas de trazador que ingresan al reactor se mezclan inmediatamente lo que produce la mayor permanencia de partículas dentro del mismo. Es por ello que la DTR es una medida del mezclado en el interior de un dado equipo.

En la práctica se requiere la independencia de la curva respuesta respecto del volumen de trazador inyectado, adicionalmente es conveniente representar la DTR en forma normalizada, es decir que el área bajo la curva sea unitaria. Así, se define:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (I.1)$$

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (I.2)$$

Donde  $E(t)$  es la respuesta temporal que se obtiene a la salida del equipo.

Existen una pequeña, pero no menor, diferencia entre el tiempo de residencia,  $\tau$ , que se define como la relación entre el volumen real del reactor y el caudal circulante del fluido, Ecuación (I.3), y el tiempo medio,  $t_{\text{medio}}$ , que se obtiene del análisis de la curva de DTR, Ecuación (I.4), e involucra a las desviaciones, recirculaciones y zonas muertas existentes en un reactor real. La discrepancia entre ambas dará una idea de posibles inconvenientes.

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (I.3)$$

$$t_{\text{medio}} = \frac{\int_0^{\infty} t C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (I.4)$$

Es práctica usual utilizar tiempos adimensionales ( $T$ ) y DTR adimensionales ( $E$ ), debido a que se obtiene la misma DTR para diferentes tamaños de equipo o caudales utilizados. Así, se define:

$$T = \frac{t}{\theta} \quad (I.5)$$

$$E = E(t)\theta \quad (I.6)$$

Donde:  $\theta = \tau \text{ o } t_{\text{medio}} \quad (I.7)$

En el caso del modelo de MP la DTR es [62]:

$$E(t) = \frac{1}{\theta} e^{\left(-\frac{t}{\theta}\right)} \quad (I.8)$$

O en forma adimensional:

$$E = e^{-T} \quad (I.9)$$

Mientras que el modelo de FP, es [62]:

$$E(t) = \delta(t - \theta) \quad (I.10)$$

Siendo, en forma adimensional:

$$E = \delta(T - 1) \quad (I.11)$$

Las Ecuaciones (I.9) y (I.11) ilustran la ventaja de tratar los modelos desde sus variables adimensionales, ya que las curvas respuesta son independientes del volumen o longitud del equipo y caudal de trabajo.

## **I.6 Modelos existentes y condiciones de contorno para el MDA**

Se han desarrollado varios modelos teóricos para correlacionar los resultados experimentales provenientes de la DTR. Uno de los más utilizados es el MDA, que se origina como una extensión del modelo de FP para analizar pequeñas desviaciones del mismo. Se aplica para flujo turbulento, laminar en tubos largos y flujo en lechos empacados según indica Levenspiel [58], el modelo no es apropiado para flujo laminar en tubos cortos o para fluidos muy viscosos.

El MDA incorpora un parámetro denominado coeficiente de dispersión axial, o longitudinal ( $D_a$ ), para tomar en consideración las desviaciones de la idealidad. Con el objetivo de caracterizar la dispersión, se supone un proceso similar a la difusión que

está superpuesto al flujo convectivo. Un valor alto de  $D_a$  implica comportamiento cercano al modelo de MP y un valor bajo de  $D_a$  significa una aproximación a la hipótesis de FP. El coeficiente de dispersión contempla a: i) la difusión molecular de las especies, ii) el retromezclado debido a la turbulencia como consecuencia de la velocidad del fluido y iii) el retromezclado debido a elementos porosos. El coeficiente de dispersión axial posee su variante adimensional llamada número de Peclet (Pe), el cual da una idea de la importancia relativa entre la convección y la dispersión y está definido por la siguiente ecuación:

$$\text{Pe} = \frac{u_{\text{media}} L}{\varphi D_a} \quad (\text{I.12})$$

O en su forma más general (número de Bodenstein),

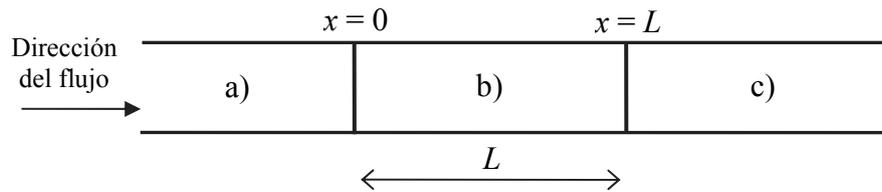
$$\text{Bo} = \text{Pe} \frac{L_c}{L} \quad (\text{I.13})$$

Otro modelo empleado por su simplicidad matemática, es el de tanques en serie (MTS). Cuando las desviaciones respecto del modelo de FP no son muy grandes, proporciona resultados idénticos al MDA. Al igual que éste, posee sólo un parámetro de ajuste, tiene la ventaja de ser muy sencillo y puede extenderse sin dificultad a cualquier arreglo de recipientes con o sin recirculación. No obstante, su formulación no parte de primeros principios.

Existen varias clases de CB, que afectan de manera significativa a la solución del MDA. A saber: CB cerrada, en donde se supone que la dispersión ocurre sólo inmediatamente a la entrada del reactor y cesa a la salida; CB abierta, la cual considera que existe dispersión anteriormente a la entrada del estímulo y continúa luego de que el trazador deja el reactor. Finalmente, son posibles combinaciones entre ambas.

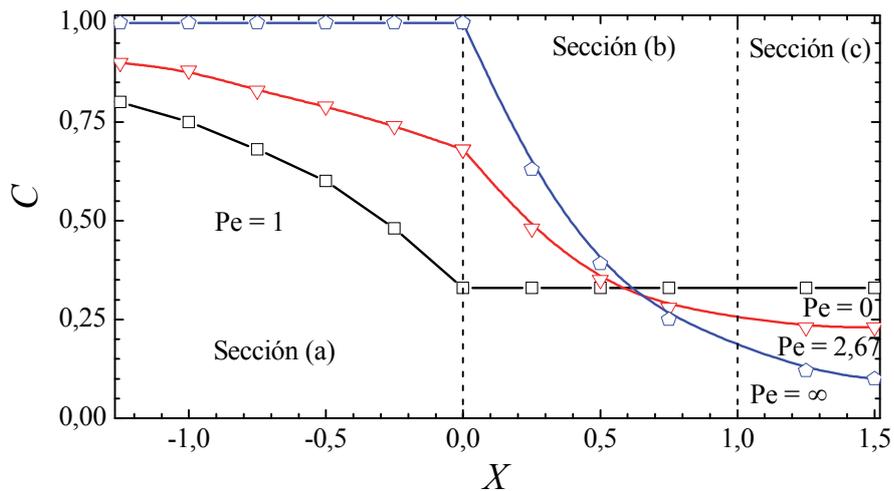
Muchos autores realizaron diferentes discusiones sobre las posibles CB, en un reactor con dispersión axial. Éstas fueron motivadas por la irrealidad de las condiciones de reactor “cerrado”, el cual presenta una discontinuidad en la concentración a la entrada del equipo, y en la derivada nula a la salida del mismo. Así, Wehner y Wilhelm [63]

plantean que en las secciones anterior y posterior del reactor también existe dispersión (CB abiertas). Pero ésta puede ser distinta a la dispersión en el interior del equipo, por lo que se introducen nuevos coeficientes, tal como se esquematiza en la Figura I-22. El sistema planteado involucra tres ecuaciones diferenciales, una de las cuales posee el término de reacción.



**Figura I-22.** Esquema de un reactor con tres zonas. a) Aguas arriba, b) Reactor, c) Aguas abajo.

Se proponen adicionalmente seis condiciones de contorno que contemplan igualdad de concentración entre cada una de estas zonas. En la Figura I-23 se observa que el Pe de la sección (a), es 1, y el Pe de la sección (b) = (c) es distinto de 1, por lo que las pendientes en  $X = 0$  son discontinuas.



**Figura I-23.** Perfiles de concentración en función de las diferentes secciones y números de Pe.

El concepto de sistema “abierto” fue reconsiderado por otros autores [64-67], los cuales recuperan las CB de “Danckwerts” si se impone la restricción de reactor “cerrado”. La nueva propuesta permitió fusionar las tres ecuaciones diferenciales en una sola que posea distintos coeficientes por trozos, ya que ellos pasan a caracterizar cada sección. Para resolver el problema se utilizó un método matemático denominado “transformación integral”. Si bien los autores han resuelto el problema con las discontinuidades, introducen también cálculos engorrosos y poco prácticos. Posteriormente, Salmi y Romanainen [68] y Choong y col. [69] cuestionan y proponen modificaciones para la CB cerrada en  $x = L$ , argumentando que ésta no reproduce al modelo de FP, cuando una reacción química es llevada a cabo. El cambio sugerido implica que el gradiente de concentración a la salida del reactor, para el MDA, es una fracción del gradiente que predice el modelo de FP. Para ello, utilizan una función empírica dependiente del número de Pe. De este modo, existe una transición más suave desde el modelo de MP con gradiente de concentración cero, hasta el modelo de FP con un gradiente de concentración finito. De todas formas, no se observan desviaciones mayores al 7 % en la predicción del número de Peclet.

Es por ello que un trabajo anterior, presentado por Levenspiel y Smith [70], ha sido mucho más exitoso debido a su simplicidad. Así, resuelven la Ecuación (I.14) por analogía con la solución de problemas similares en la transferencia de calor y adicionan términos que caracterizan la convección para arribar a una solución analítica

$$\frac{\partial C}{\partial T} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{I.14})$$

Se propone el reemplazo del coeficiente de difusión molecular por un coeficiente denominado “modulo de dispersión”, inverso al número de Pe. El modelo es resuelto para un estímulo pulso y se arriba a:

$$E = \sqrt{\frac{\text{Pe}}{4\pi T}} e^{-\left[\frac{\text{Pe}(1-T)^2}{4T}\right]} \quad (\text{I.15})$$

Introduciendo la definición de variancia, Ecuación (I.16), proponen fórmulas algebraicas sencillas que posibilitan determinar el módulo de dispersión de forma simple a partir de datos de concentración en función del tiempo de un experimento estímulo-respuesta:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - t_{\text{medio}}) C dt}{\int_0^{\infty} C dt} \quad (\text{I.16})$$

$$\frac{1}{\text{Pe}} = \frac{1}{8} (\sqrt{8\sigma + 1} - 1) \quad (\text{I.17})$$

Similarmente Brenner [71] resuelve el MDA con CB de reactor “cerrado” para una excitación escalón negativo; mediante una transformación exponencial reduce el problema a uno cuya solución ya era conocida [72]. Se presenta además una solución asintótica, obtenida mediante la transformación de Laplace, debido a que la expresión analítica con infinitos términos converge muy lentamente para Pe tendiendo a infinito.

Más recientemente, Kudrna y col. [73] presentaron una solución analítica generalizada para el MDA en forma de ecuación diferencial parcial para un reactor genérico bajo las CB de “Danckwerts”. Se muestran resultados en función de diversos estímulos (escalón y pulso). La citada ecuación fue resuelta con los métodos de series de Fourier y Transformada de Laplace.

También se han presentado modelos similares al de dispersión axial, como es el caso de un arreglo de mezcla en tanques sugerido por Thomas y McKee [74], con su misma estructura matemática:

$$b^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - r \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial t} \quad (\text{I.18})$$

En este trabajo se obtiene una solución espacio-temporal en forma de serie infinita, Ecuación (I.19), sin explicitar su deducción ni la CI.

$$\frac{C}{C_0} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n Le^{(-k_n^2 t + Bx)}}{(a_n^2 + B^2) L + 2B} (a_n \cos(a_n x) + B \sin(a_n x)) \quad (\text{I.19})$$

$$\text{con:} \quad B = \frac{r}{2b^2}; \quad \tan(a_n L) = \frac{2Ba_n}{a_n^2 - B^2}; \quad k_n^2 = b^2 [a_n^2 + B^2] \quad (\text{I.20})$$

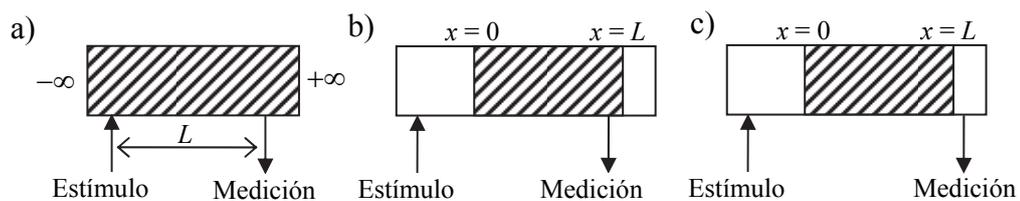
Martin [75] presenta un método alternativo para interpretar datos de DTR que es relativamente fácil de usar dado que se trata de una extensión del MTS. Los resultados muestran que es similar al modelo de dispersión con CB “cerradas” para  $Pe > 28$ , mejorando la correlación con datos experimentales para  $Pe < 28$ . Sin embargo, el sistema planteado no parte de primeros principios.

Fahim y Wakao [76] presentan una evaluación de los diversos métodos para estimación de parámetros a partir de un dado estímulo. Indican que el método de los momentos, Ecuaciones (I.16) y (I.17), es de simple aplicación pero posee una deficiencia dado que la sección inicial, la parte central y la cola de una curva poseen el mismo peso. Errores pequeños en los sectores iniciales y finales traen aparejado grandes desviaciones. Para solucionar este inconveniente se han propuesto dos modificaciones, una es llamada el método de los momentos pesados y la otra el método de la función de transferencia, los cuales implican una multiplicación de la señal medida por un factor de peso empírico. Análogamente, Clements [77] comprueba experimentalmente que el ajuste por mínimos cuadrados, tanto en dominio temporal como en el transformado, proporciona menores errores que el método de los momentos.

Debido a que muchos de los modelos propuestos no tienen solución analítica, o poseen soluciones de series infinitas, una técnica muy cómoda es resolver las ecuaciones transitorias en el campo de Laplace. Esto permite reducir una ecuación diferencial parcial (EDP) en una ecuación diferencial ordinaria (EDO), posteriormente se obtiene la función de transferencia correspondiente. La desventaja es que muchas veces es dificultoso regresar al campo temporal, por lo que se deben obtener las transformadas inversas en forma numérica [78] o correlacionar los resultados experimentales en el campo de Laplace. Al respecto, Zaisha [79] hace un resumen de las principales funciones de transferencia en el campo de Laplace obtenidas por otros autores para el MDA con CB ce-

rrado-cerrado, abierto-abierto y cerrado-abierto. Asimismo, deducen el caso del sistema abierto-cerrado.

Los tratamientos mostrados hasta aquí hablan de estímulos ideales. Para atender a la desviación de la idealidad en lo que respecta al estímulo, Levenspiel y Smith [70] muestra que al no cumplirse un estímulo ideal basta con colocar dos zonas de medida, una al ingreso del reactor y la segunda al final, y restar las varianzas de ambas curvas. Posteriormente, Bischoff y Levenspiel [80] desarrollan la situación física en la que los puntos de medida estén ubicados en diferentes posiciones respecto del reactor, como se indica en la Figura I-24, de utilidad para equipos industriales en los cuales se dificulta la colocación de un sensor en la parte interna del equipo. Realizan comparaciones numéricas que permiten visualizar cuantitativamente bajo que condiciones el modelo de “reactor finito” puede ser aproximado por el de “reactor infinito”. Se observa que el error aumenta cuanto menor es la relación existente entre el número de Pe del reactor y el número de Pe posterior a él, también aumenta al disminuir la diferencia entre la posición final del reactor y la posición de medida. Se indica que el punto de medida necesita estar justo antes del punto final del reactor para cumplir con la suposición de longitud infinita.



**Figura I-24.** Esquemas experimentales utilizados con referencia al modelo de dispersión. a) reactor con CB abiertas, b) punto de medida antes del final del reactor, c) punto de medida posterior al final del reactor.

En los últimos años se ha vuelto necesario conocer la dinámica de los equipos para así poder diseñar los sistemas de control pertinentes. Li [81] ha utilizado el MDA en el área de control de procesos, indicando que los reactores que presentan dispersión axial con CB de Danckwerts pueden ser utilizados para la aproximación de reactores

reales. Debido a que es muy común que las modernas plantas químicas produzcan diferentes clases de productos con distintas composiciones en un mismo equipo, se torna cada vez más importante poder conocer estas transiciones para un óptimo control. En el trabajo se obtuvo el modelo dinámico en forma numérica y analítica. Ésta fue resuelta mediante el problema de Sturm-Liouville, mientras que la solución numérica es dada por el método de diferencias finitas en un esquema implícito. Simulaciones computacionales se usaron con el objetivo de mostrar las respuestas espacio-temporales para entradas escalones y se encontró que grandes dispersiones afectan ampliamente a la dinámica de un reactor cuando una acción de control constante es aplicada, no siendo así en el caso de aplicar un control sin realimentación.

Fahidy [82] ha utilizado el MDA considerando que existe más de una dirección en donde puede producirse la dispersión. Presenta un modelo matemático para un reactor electroquímico de placas paralelas (REPP) que considera los efectos de dispersión axial y lateral en la estimación de la distribución de concentración. Se supone un perfil axial de velocidad plano en EE. Del modelo se desprenden el coeficiente de dispersión axial y lateral. El autor asume las siguientes hipótesis simplificadoras:

- ✓ La concentración de entrada es uniforme en todo el ancho del reactor.
- ✓ La distribución de concentraciones es simétrica respecto del ancho del reactor.
- ✓ La velocidad de reacción electroquímica es controlada por difusión únicamente.

Se realiza un análisis teórico de la variación de la concentración a la salida del reactor en función del espacio inter-electrodo, considerando densidad de corriente constante y variando la relación entre dispersión axial y lateral. Los resultados teóricos indican que a medida que la relación entre el coeficiente de dispersión axial y el lateral se hace mayor, los gradientes de concentración entre ambos electrodos son menores y la concentración sobre el electrodo es mayor. Sin embargo, no se realizan experimentos para validar el modelo planteado.

En ocasiones los modelos con un único parámetro (MTS y MDA) no son buenas representaciones de la realidad, especialmente en los casos en que el reactor bajo análisis posea zonas muertas. En ellos, la DTR no puede ser expresada ni por el modelo de dispersión axial ni por el de tanques en serie. La bibliografía [58-60, 83] recomienda el uso de modelos combinados que poseen simplicidad matemática, pero a su vez incrementan el número de parámetros de ajuste y acarrean realidades físicas dudosas. Estrategia similar a la utilizada por Ptolomeo en su universo heliocéntrico, quien mediante una explicación positivista, que radicaba en expresar de forma racional lo aparente, sin preocuparse de la relación entre lo que se ve y lo que en realidad es, lograba predecir acertadamente los fenómenos astronómicos. Por otro lado, cabe aclarar que mientras menos coeficientes empíricos tenga un modelo, será más objetivo. Fogler [59] aconseja no usar más de dos parámetros de ajuste.

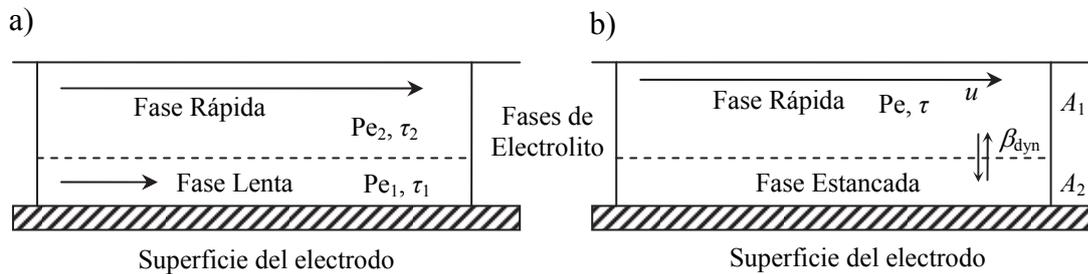
*Con el fin de indagar cual de todos los modelos existentes, o diferentes soluciones de un mismo modelo se ajusta mejor a la realidad, debemos comparar la curva teórica de DTR con los resultados experimentales.*

### **I.7 Reactores electroquímicos de placas paralelas (REPP)**

Los REPP, debido a su simplicidad constructiva, son los más estudiados. Al respecto, Marshall y Jansson [84] analizan mediante experimentos y con desarrollos teóricos el flujo de electrolito en un REPP (750 mm de longitud por 55 mm de ancho, 2 mm de espacio inter-electrodo), mediante el método estímulo-respuesta en su variante pulso. Se trabajó en régimen laminar. Los datos experimentales fueron colectados con un adquirente, normalizados mediante transformada de Laplace y finalmente analizados por medio de regresión. Se utilizó la ecuación analítica (I.15) para correlacionarlos con el modelo de fase única, no encontrándose una buena reproducción.

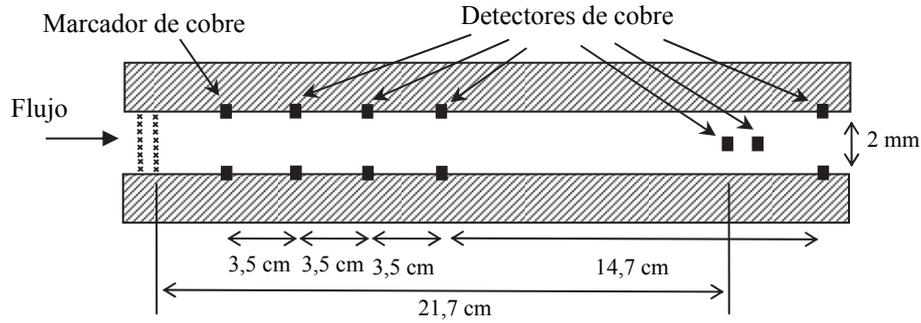
Por ello, los re-procesaron con un modelo más complejo suma de dos fases, consistente en una fase lenta, cercana a los electrodos, y una fase rápida alejada de ellos,

Figura I-25 a). Se comparó este modelo con la curva experimental observándose una gran concordancia.

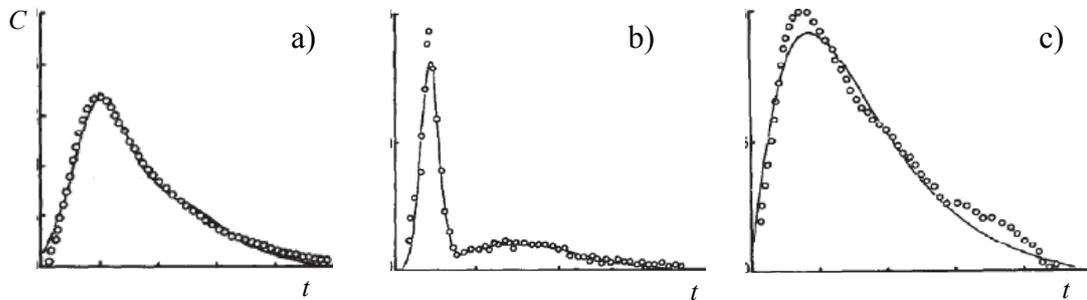


**Figura I-25.** a) Modelo suma de dos fases dispersas y b) modelo con fase rápida y fase estancada, e intercambio entre las mismas.

Es importante notar que el mismo incorpora más parámetros de correlación. Posteriormente, propusieron un modelo de dos fases con una de ellas estanca, Figura I-25 b), no existiendo dispersión, sólo intercambio de materia. Los mismos autores [85] realizan experimentos con una batería de agua de mar utilizando el reactor mencionado, pero con modificaciones estructurales internas (escala cuatro veces menor a la celda comercial). Los electrodos fueron de cloruro de plata y magnesio y el relleno de bolillas de vidrio recubiertas de cloruro de plata. Se introdujo nitrógeno para simular la generación de gases del ánodo de magnesio. Para cada experiencia se produjo un pulso electroquímico de disolución de cobre en la pared de 0,1 s de duración y se midió la respuesta en cuatro puntos diferentes sobre el electrodo a lo largo del reactor y en uno ubicado a mitad de distancia de ambos electrodos, tal como se muestra en la Figura I-26. En el trabajo, se exponen las curvas experimentales y se encuentra un muy buen ajuste con la Ecuación (I.15), Figura I-27. Se informa que la relación entre el tiempo de residencia y el tiempo medio aumenta al aumentar el número de Reynolds; esto es debido a que, en flujo laminar, el trazador presente en las zonas cercanas al electrodo se mueve más lentamente que el presente en las zonas alejadas, dando un perfil de velocidades más marcado a mayores números de Reynolds. Se observa que la relación mencionada disminuye con el aumento de la longitud del reactor por causa de la dispersión del trazador hacia las zonas más rápidas.



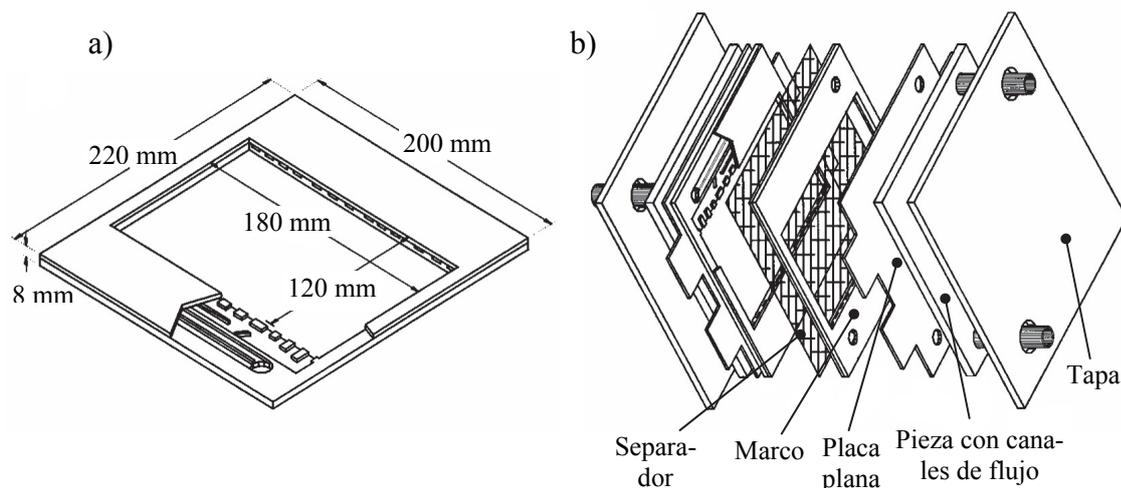
**Figura I-26.** Diagrama esquemático que muestra la ubicación del marcador y los detectores de cobre en el REPP.



**Figura I-27.** Ajuste de los datos experimentales, a) modelo de dos fases sin espaciadores, b) modelo de dos fases con espaciadores, c) Ecuación (I.15) en presencia de generación de gas.

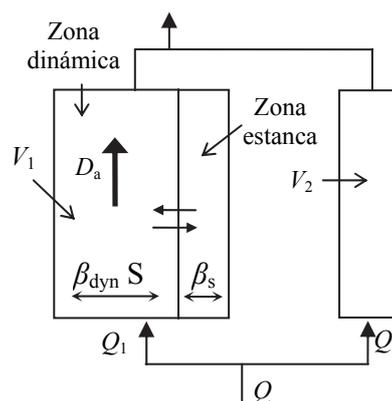
Similarmente, se obtuvieron datos experimentales correspondientes al punto de medida ubicado en el medio de los electrodos. Ellos, fueron adecuadamente correlacionados por un modelo combinado de zona rápida y estancada con intercambio de materia. Se encuentra que la dispersión aumenta cuando existe generación de gas. Similarmente a lo encontrado por Wu y col. [86] quienes han estudiado el efecto de la generación de gases sobre la dispersión en reactores con electrodos planos paralelos.

González-García y col. [87] estudiaron, mediante el método estímulo-respuesta, el comportamiento hidrodinámico de un reactor electroquímico con electrodo tridimensional de fieltro de carbón, Figura I-28.



**Figura I-28.** a) Vista global de la celda mostrando los detalles de los distribuidores de flujo y las dimensiones geométricas, b) despiece.

Se optimizó la relación entre el espesor del fieltro y el espesor de la celda basándose en consideraciones energéticas y resistencias de contacto mediante un análisis de DTR. Esta influencia ha sido estudiada con aplicación a la batería de flujo redox Fe/Cr. Se experimentó con varias relaciones espesor de fieltro-espesor de celda a diferentes caudales que variaban entre 33 y 144 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Para correlacionar los datos experimentales se eligió un modelo combinado que consta de dos reactores en paralelo, uno de los cuales cumple con el

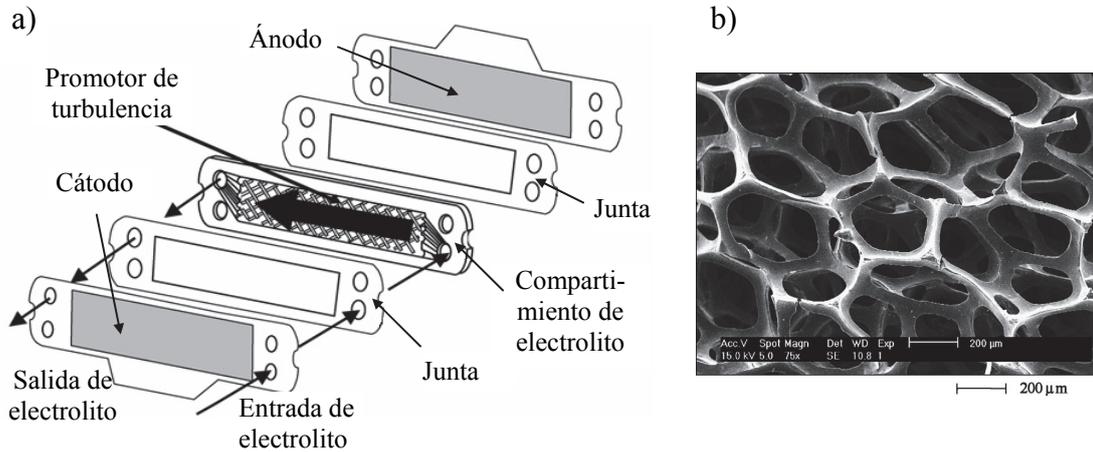


**Figura I-29.** Esquema del modelo combinado, suma de dos modelos en paralelo.

MDA y el otro posee una zona dinámica que intercambia materia con una estanca, tal como se observa en la Figura I-29. El conjunto de ecuaciones diferenciales-algebraicas con ocho parámetros fue resuelto en forma numérica por el método de Crank-Nicholson. Si bien se observa un muy buen ajuste, es de notar la gran cantidad de parámetros de correlación.

Recientemente, el grupo de trabajo del Profesor Walsh [88] ha analizado el comportamiento del REPP FM01, reactor de laboratorio para producir el cambio de escala hacia el electrolizador FM21 de aplicación industrial. Se experimentó con una

unidad no dividida con electrodos planos paralelos colocando en el espacio inter-electrodo un promotor de turbulencia o carbón vítreo reticulado, Figura I-30. Se analizó la DTR mediante tres modelos, a saber: a) MDA, b) suma de dos fases y c) zona rápida y lenta, Figura I-25.



**Figura I-30.** a) Esquema del equipo. b) Micrografía del promotor de turbulencia utilizado.

El MDA fue también empleado para el estudio del comportamiento dinámico de reactores electroquímicos. Así, Yeo y Fahidy [89] plantean un balance diferencial de materia con dispersión axial para un reactor genérico,

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} - \alpha_m \quad (I.21)$$

donde  $\alpha_m$  es una función de la corriente, como hipótesis se considera que la corriente a lo largo del reactor puede ser reemplazada por su valor medio. Se plantean las CB de Danckwerts y un escalón como condición inicial. Arribándose a la siguiente solución:

$$C(T,1) = 1 - \alpha_m - \Delta C e^{\left(\frac{Pe}{2}\right)} e^{\left(-\frac{PeT}{4}\right)} \sum_1^\infty e^{\left(-\frac{\beta_n^2 T}{Pe}\right)} \varphi_n \Big|_1 \frac{Pe \beta_n}{\beta_n^2 + \frac{Pe^2}{4}} \quad (I.22)$$

Donde:

$$\varphi_n \Big|_1 = \frac{2\beta_n \cos(\beta_n) + Pe \sin(\beta_n)}{\beta_n^2 + \frac{Pe^2}{4} + Pe} \quad (I.23)$$

$$\cotan(\beta_n) + \frac{Pe}{4} \frac{1}{\beta_n} = \frac{\beta_n}{Pe} \quad (I.24)$$

Los autores destacan que para el estado transitorio, el modelo de FP representa una buena aproximación para números de Peclet mayores a 50, mientras que el modelo de MP para números de Pe menores a 5. En un trabajo posterior [90] se informa un procedimiento más riguroso aplicado a reactores electroquímicos con dispersión axial. De ese modo, se considera una cinética con control mixto por lo que  $\alpha_m$  es función de la posición. El sistema es resuelto por el método de aproximaciones por direcciones ortogonales (tiempos de resolución diez veces menor al de diferencias finitas) obteniéndose un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales. Al considerar el estado no estacionario se transforma en un sistema EDO no lineales, que es resuelto por el método de Gear. Se observa que la variación en conversión comienza a ser significativa para números de Peclet  $< 10$ . Los autores concluyen que la conversión en estado no estacionario es afectada negativamente por el retro-mezclado entre los elementos del fluido ( $Pe \downarrow$ ). Por último destacan que los efectos negativos de altos valores del coeficiente de dispersión son más perjudiciales para cinéticas que tienden a control por transporte de materia que para aquellas con control por transferencia de carga. Finalmente, Fahidy [91] presenta una solución analítica aproximada para la estimación de la concentración de electrolito y perfiles de temperatura en EE en un reactor electroquímico con aplicaciones en automatización y control. Se encuentra que una importante desviación de los modelos ideales es debida a los efectos de la temperatura y al pasaje de corriente eléctrica.

Nguyen y col. [92] presentan un método para determinar los efectos de la dependencia del tiempo, la difusión axial y la migración axial en un reactor electroquímico con electrodos planos paralelos. El método consiste en resolver las ecuaciones que gobiernan el sistema aplicando una técnica de integración numérica para el sistema multidimensional acoplado de ecuaciones diferenciales no lineales dependientes del tiempo. La formulación del problema revela que el desempeño del reactor analizado en EE depende del potencial de celda y tres grupos adimensionales. Los resultados muestran que la difusión y migración axiales son significativas cuando la relación de aspecto,  $\alpha = h/L$ , es mayor que 0,5. Los autores aclaran que el modelo necesita de mucho mayor tiempo

computacional para ser resuelto que el presentado en su trabajo anterior y las discrepancias en las conversiones por paso sólo aparecen para  $Pe$  cercanos a 10 y  $\alpha = 0,5$ , difiriendo sólo en un 3%.

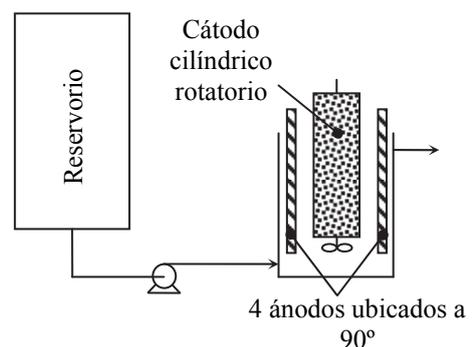
Recientemente, en este laboratorio [93] se ha informado, de acuerdo al modelo de dispersión, la variación temporal en la concentración de salida y en la corriente que tiene lugar en un reactor electroquímico con control potencioestático para un cambio escalón en la concentración de entrada.

*El reactor electroquímico tipo filtro prensa con electrodos planos paralelos es el equipo más frecuentemente usado en la práctica industrial. De los estudios informados en la literatura se concluye que su fluidodinámica es fuertemente afectada por dos factores: (i) la forma de alimentación y descarga del electrolito y (ii) la presencia de obstáculos en el interior del reactor. Estos últimos se colocan con el fin de actuar primariamente como promotores de turbulencia, mejorando y uniformando las condiciones de transferencia, pero al mismo tiempo provocan alteraciones en el comportamiento fluidodinámico. Ambos factores constituyen áreas escasamente tratadas en la bibliografía.*

### I.8 Reactor electroquímico tanque agitado continuo (RETAC)

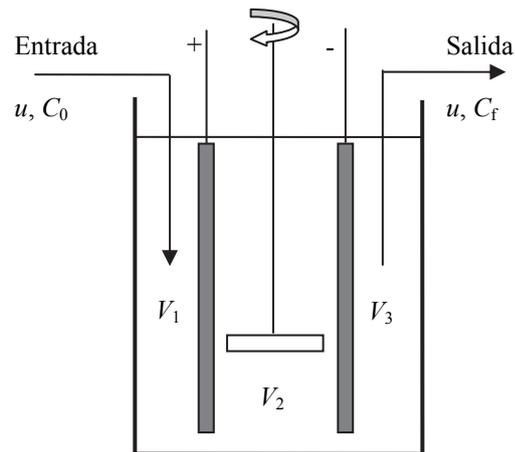
En lo que respecta a RETAC, el MTS es frecuentemente empleado mientras que el MDA ha sido poco considerado para representar a estos equipos. Polcaro y col. [94] llevaron a cabo experimentos de laboratorio para caracterizar el comportamiento de un reactor tanque agitado equipado con ánodos de diamante dopado con boro, con el objetivo de verificar su

efectividad en desinfección de agua, Figura I-31. El comportamiento hidrodinámico fue estudiado mediante el método estímulo-respuesta en su variante pulso, con inyección de



**Figura I-31.** Vista esquemática del diagrama experimental.

KCl 3M. Se encontró que para altas velocidades de agitación los resultados experimentales concuerdan con los del modelo de mezcla perfecta, mientras que para menores velocidades de rotación se observan desviaciones del comportamiento ideal; adoptándose un modelo combinado de dos RETAC en paralelo para caracterizar el flujo. Saravanathamizhan y col. [95] investigaron las características de flujo en un reactor electroquímico con agitación utilizado para la remoción de colorantes contaminantes, mediante la visualización de tiempos de residencia. Propusieron un modelo de tres parámetros que contempla una zona de bypass y otra de reacción con intercambio con una zona muerta. Para la medición de DTR recurrieron a un colorante. Experimentaron con este reactor en forma galvanostática para diferentes caudales de ingreso y midieron el grado de remoción, comparándolo con modelos teóricos. No obstante,



**Figura I-32.** Esquema del reactor electroquímico tanque agitado continuo.

la simulación del equipo se hizo con el modelo de MP y no incluyeron los resultados de la caracterización hidrodinámica. En un trabajo posterior [95] realizaron un estudio de DTR utilizando como estímulo pulsos y escalones. Para describir el comportamiento hidrodinámico, se desarrolló un modelo de correlación basado en el MTS, con tres tanques como se esquematiza en la Figura I-32. Nuevamente, la caracterización fluidodinámica no es usada para predecir el porcentaje de remoción.

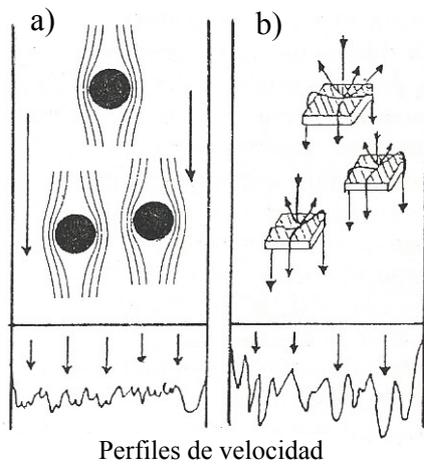
Usualmente los reactivos se encuentran en baja concentración, por lo que, la velocidad de deposición será frecuentemente controlada por la transferencia de materia. REECR han sido diseñados y ampliamente utilizados con el objetivo de incrementar la transferencia de masa desde la solución hasta la superficie del electrodo y adicionalmente remover el depósito del cátodo (en el caso de deposición de metales). Debido a ello existen varios resúmenes [96-99] de su desempeño y estrategias para el diseño. Se

han utilizado dos configuraciones distintas: (i) cilindro exterior rotatorio, el arreglo posee dificultades constructivas; (ii) cilindro interior rotatorio, ampliamente utilizada a pesar de las inestabilidades fluidodinámicas para bajas velocidades de rotación, menores a 10 rpm. Debido a la fuerza centrífuga, las capas de fluido tienden a mezclarse produciendo vórtices en tres dimensiones. Gabe y Walsh [97] informan los distintos regímenes de flujo, laminar, laminar con vórtices, turbulento y turbulento con vórtices que serán función de la velocidad de rotación, la relación de radios entre el cátodo y el ánodo y finalmente de la viscosidad cinemática, aunque no especifican bajo que rango se encuentra cada régimen. Reade y col. [43] utilizaron un REECR con un electrodo de carbón vítreo reticulado para remover cadmio y cobre, trabajaron a 1500 rpm en forma discontinua sin recirculación. Han informado la variación de la concentración en el tiempo pero no realizaron estudios hidrodinámicos. Todo ello muestra la complejidad de esta unidad en lo que respecta a su comportamiento fluidodinámico y la dificultad de obtener ecuaciones simples que permitan su descripción. Por otro lado, poco se ha estudiado respecto al cambio de escala y optimización de estos equipos, los cuales presentan partes móviles, consumos eléctricos extras debido a motores, sumado a que la geometría cilíndrica permite volúmenes excesivos de electrolito cuando generalmente los costos de ingeniería son una función del volumen de los equipos principales [100].

*Los RETAC han ganado importancia para el tratamiento de efluentes, debido a sus condiciones intensas de mezclado es común diseñarlos en base al modelo ideal de mezcla perfecta. No obstante, desviaciones a este comportamiento pueden observarse dependiendo de las condiciones geométricas y operativas. Ello genera la necesidad de realizar la caracterización de estos equipos en forma experimental y teórica.*

## **I.9 Reactores menos convencionales**

El MDA es reconocido como una herramienta útil para el diseño de reactores electroquímicos [40, 83, 101]. Fahidy [102] indica que para  $Pe > 100$  y en el caso de un

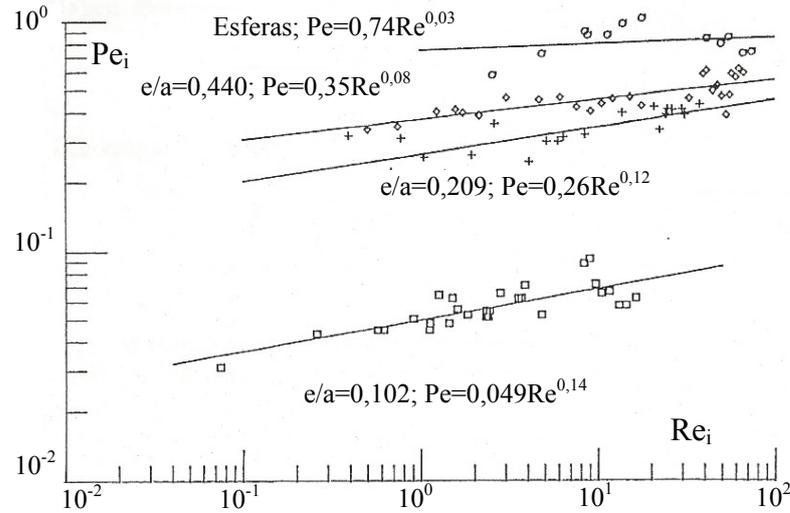


**Figura I-33.** Diagramas esquemáticos del flujo. a) Relleno en forma de esferas, b) partículas paralelepípedicas.

reactor que cumple con las CB “abierta-abierta”, “abierta-cerrada” o “cerrada-abierta” el error de considerar FP es inferior al 2,5 %. El mismo autor ha encontrado teóricamente y se evidencia en la práctica que la dispersión axial obstaculiza el control por transferencia de masa y las conversiones son más bajas que las esperadas si se considera FP. Respecto de lechos fijos y fluidizados, Legentilhomme y col. [103] han estudiado la dispersión axial en reactores con electrodos tridimensionales empacados compuestos por esferoides de vidrio y partículas de forma paralelepípedica con base cuadrada como se muestra en la Figura I-33. Para determinar la curva de DTR se eligió un método polarográfico con un circuito de tres electrodos y dos puntos de medida, en la entrada y en la salida de la zona analizada.

Se usó como reacción test la reducción electroquímica de iones ferricianuro bajo control difusivo. Para esta hipótesis y condiciones fluidodinámicas estables el coeficiente de transferencia de materia es constante y la corriente límite es una función lineal de la concentración. El número de Peclet intersticial, equivalente al número de Bodenstein ( $Bo$ ), se obtuvo para varios caudales y tamaños característicos de partícula, como se observa en la Figura I-34.

Los autores concluyen que la dispersión para partículas planas y de menor tamaño es mucho mayor que la correspondiente a esferoides de vidrio, debido a que en la primera existen condiciones de anisotropía que favorecen al mezclado del fluido.



**Figura I-34.**  $Pe_i$  vs.  $Re_i$  para partículas planas y esféricas.  $a$  = lados de las partículas planas,  $e$  = espesor de las mismas.

El método estímulo-respuesta se ha empleado también en reactores bipolares. Fleischmann e Ibrisagic [104] extienden la mencionada técnica y el MDA a los reactores electroquímicos bipolares de tres fases, aclaran la necesidad de identificación de un modelo suficientemente detallado para representar el comportamiento de estos equipos. Se realiza un análisis de las diferentes condiciones de flujo: (i) canal de flujo infinito, Ecuación (I.15), (ii) canal de flujo semi-infinito, lo cual implica que para distancias anteriores al reactor no existe dispersión, obteniéndose la Ecuación (I.25) y (iii) reactor cerrado, corresponde a la aplicación de las condiciones de Danckwerts y la obtención de una ecuación exacta de infinitos términos.

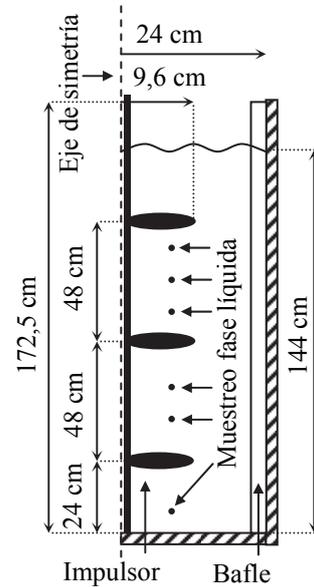
$$E = \sqrt{\frac{Pe}{4\pi T^3}} e^{-\left(\frac{Pe(1-T)^2}{4T}\right)} \quad (I.25)$$

Utilizando la Ecuación (I.15), se encontró que el número de  $Pe$  era diferente para una longitud de reactor distinta y un mismo  $Re$ , no siendo así al utilizar el número de Bodenstein ( $Bo$ ). Se concluye que aunque los reactores bipolares están caracterizados por distribuciones de voltaje y corriente, matemáticamente no lineales, la constante de velocidad de reacción experimental mostró una dependencia lineal con el número de  $Re$ , esto sugiere que la transferencia de masa domina la cinética de la reacción para la depo-

sición de cobre. Se realizaron los experimentos con un reactor de tres fases [105] y como trazador utilizaron un pulso de disolución anódica de cobre. Se encontró que las curvas experimentales poseen una cola más larga que las predichas suponiendo un reactor infinito, Ecuación (I.15), o semi-infinito, Ecuación (I.25), de una sola fase. Adicionalmente, se muestra que los coeficientes de transferencia de materia no presentan una variación apreciable con las diferentes condiciones de contorno informadas. También, a medida que crece el número de  $Re$  la extensión de la fase lenta disminuye aumentando la de la fase rápida.

Fleischmann y Jansson [106] y Fleischmann y col. [107] presentaron un tratamiento teórico corroborado por resultados experimentales del flujo dispersivo en reactores electroquímicos con electrodos planos paralelos y flujo radial de electrolito en geometría cilíndrica, de utilidad para la celda bomba electroquímica y celdas con espacio inter-electrodo pequeño. Se contempla la resolución de la ecuación diferencial de materia, en coordenadas cilíndricas, suponiendo dispersión radial y considerando que los electrodos se encuentran muy lejos del centro. El trazador es inyectado en el radio interior y la condición inicial (CI) es  $C = 0$  para todo radio, la EDP es resuelta mediante la transformada de Laplace. Se arriba a un par de soluciones en forma de series infinitas, una de ellas se obtuvo haciendo simplificaciones como radios pequeños y coeficientes de difusión grandes y la otra a radios grandes y coeficientes de difusión pequeños. Con ello aseguran la convergencia del modelo para ambas zonas, la región intermedia se obtiene interpolando las dos ecuaciones a las que arribaron. Utilizan como marcador un pulso electroquímico de disolución anódica de cobre. Se observa una cola larga en la curva respuesta, esto implica que gran parte del trazador permanece mayor tiempo que el tiempo de residencia del fluido. Asimismo, Sioda [108] evalúa experimentalmente  $D_a$  en un reactor electroquímico tubular con electrodo poroso compuesto de una malla enrollada de platino de 80 mesh, se utilizó una ecuación semi-empírica para correlacionar los datos experimentales de corriente límite en función del caudal.

El MDA ha sido muy utilizado para modelar lechos rellenos, fluidizados y líquido-gas agitado. Así, Pinelli y Magelli [109] caracterizan la hidrodinámica de un reactor líquido-gas discontinuo con múltiples impulsores, como el que se esquematiza en la Figura I-35. La investigación fue llevada a cabo con relaciones geométricas diferentes y con líquidos de distintas propiedades. Se midieron las curvas de respuesta en varias posiciones dentro del equipo a diferentes tiempos. Como trazador se utilizó una rápida inyección de KCl, se usaron dos modelos diferentes para correlacionar los datos experimentales, el MTS y el MDA, encontrándose que este último es el que mejor los representa tanto para la fase gas como para la líquida. Adicionalmente, se encontró que el aumento de aireación, la velocidad de los impulsores y la reducción del caudal de gas, disminuyen el coeficiente de dispersión axial del líquido.



**Figura I-35.** Esquema experimental del reactor líquido-gas discontinuo con múltiples impulsores.

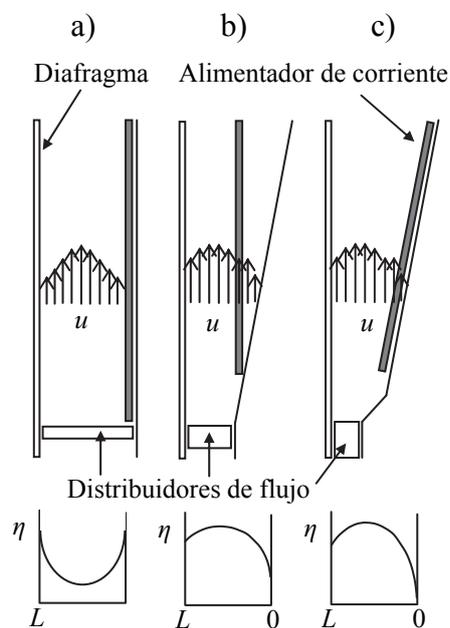
*Debe aclararse que en los casos citados la reproducibilidad de las curvas no fue completa, esto pudo deberse a inestabilidades fluidodinámicas producidas por el flujo bifásico, lo que pone en evidencia las limitaciones de la técnica.*

### I.10 Influencias no contempladas

Si bien se han analizado diferentes modelos, que contemplan el comportamiento hidrodinámico, en reactores con electrodos planos paralelos, cilíndricos o de tanques agitados, bifásicos o trifásicos, hay situaciones que se dan en la práctica industrial que no han sido tratadas. Por ejemplo, en el caso de la producción electroquímica de metales se emplean reactores de placas paralelas, pero con el fin de favorecer el descortezado, sus bordes laterales son cubiertos con burletes aislantes. Ello ocasiona modificaciones en la distribución de corriente, como queda evidenciado en el trabajo de Bouzek y col.

[110] quienes experimentaron con una celda industrial de producción electroquímica de zinc en donde los ánodos y cátodos poseían bordes aislantes. Se encontró que la distribución de corriente a lo largo del electrodo fue uniforme, excepto en el borde inferior del mismo donde la densidad de corriente llegó a ser hasta el doble de la media. Cabe aclarar que en el trabajo existieron alteraciones en el régimen de flujo que no han sido debidamente caracterizadas.

Frías-Ferrer y col. [111], han estudiado el efecto de diferentes distribuidores de flujo y promotores de turbulencia sobre la transferencia de materia en tres reactores filtro prensa. Encontraron que los distintos promotores de turbulencia desfavorecen la transferencia de materia respecto de utilizar los reactores vacíos, fenómeno contrapuesto a lo usualmente informado en la bibliografía. Atribuyen las causas del raro comportamiento a que los promotores de turbulencia: (i) bloquean parte del área de reacción, (ii) producen canalizaciones preferenciales y (iii) generan recirculaciones localizadas. Ninguno de los efectos ha sido probado, lo que evidencia la enorme importancia de la caracterización hidrodinámica.

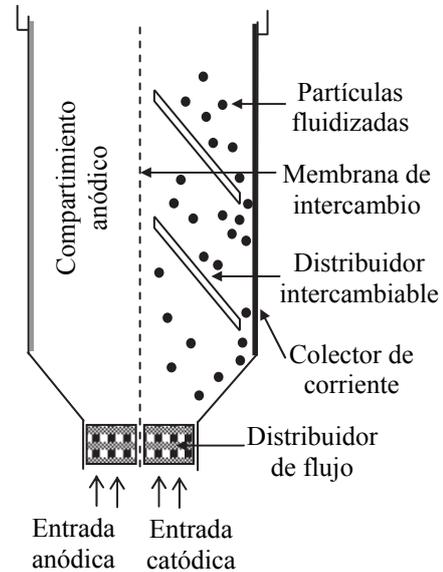


**Figura I-36.** Características comparativas de las distribuciones de velocidad y polarización de la fase metal en la celda. a) Fluidizado uniforme. b) Con pared inclinada. c) Fluidización Jet.

Kazdobin y col. [44] han realizado un análisis comparativo de celdas electroquímicas que contienen electrodos de lecho fluidizado, Figura I-36. Adicionalmente, han utilizado un reactor electroquímico de lecho fluidizado, Figura I-37, se han variado los ángulos de los distribuidores de flujo y la corriente suministrada para la remoción de Pb desde un efluente. En todos los experimentos se ha medido la productividad del dispositivo encontrándose las condiciones óptimas. Se evidencia la enorme influencia hidrodinámica sobre la distribución de potenciales, lo que indica la necesidad de contar con mo-

delos confiables para diseñar este tipo de equipos.

Por último, Soltan y col. [112] evalúan los coeficientes de transferencia de materia y el consumo de energía para un reactor de lecho fijo con flujo perpendicular entre corriente eléctrica y fluido, relleno de anillos Raschig y cilíndricos. Se concluye que la productividad del reactor con relleno incrementa entre 2,8 y 9,6 veces respecto del mismo reactor sin relleno, mientras que el consumo de energía eléctrica decrece. Aclaran que la variación depende de las condiciones fluidodinámicas que no han sido estudiadas.



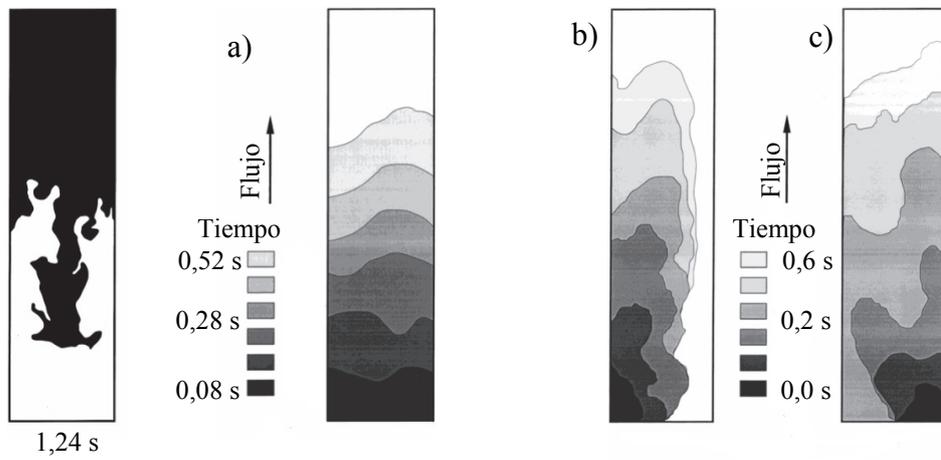
**Figura I-37.** Diagrama del reactor electroquímico de lecho fluidizado.

*La descriptiva previa permite concluir que pese a los estudios realizados aún persisten incertidumbres respecto al comportamiento fluidodinámico de muchos reactores electroquímicos, fortaleciendo de esta forma el tema de tesis planteado.*

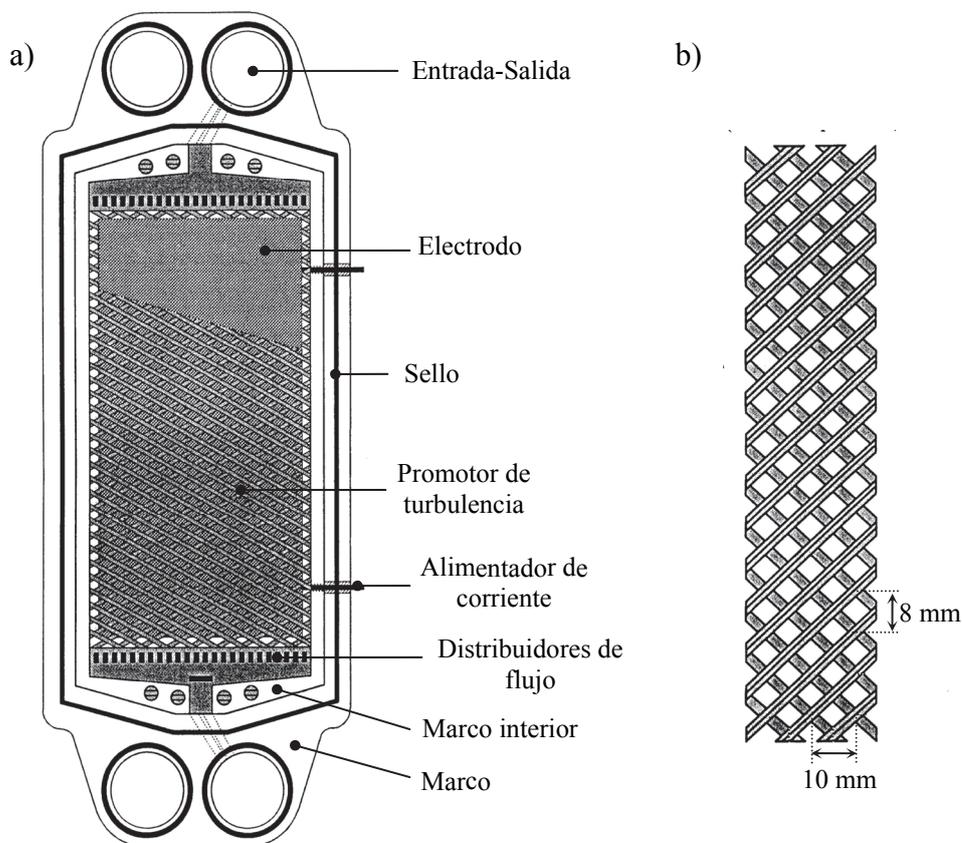
### 1.11 Herramientas adicionales

Procedimientos alternativos han sido menos utilizados, tales como el uso de colorantes y el seguimiento del sistema mediante filmaciones. Asimismo, recientemente se han realizado simulaciones computacionales, como consecuencia de la disposición de computadoras potentes. Éstas poseen la enorme ventaja de permitir investigar el comportamiento local en cada equipo, posibilitando la detección minuciosa de anomalías. Montillet y col. [113] y Bengoa y col. [114], estudiaron el comportamiento hidrodinámico en la celda electroquímica FM01-LC mediante la visualización de flujo y la DTR. Experimentaron con marcos vacíos o que contenían promotores de turbulencia, se trabajó en el rango de números de Re entre 640 y 2800. Para la técnica de visualización de flujo se recurrió a la inyección de colorante.

Los trazadores fueron inyectados en tres posiciones diferentes, la primera estaba ubicada aguas arriba de la entrada al reactor, Figura I-38 a), y las otras a su izquierda y derecha, Figura I-38 b) y c), respectivamente. El patrón de flujo en la zona de reacción



**Figura I-38.** Visualización del colorante para diferentes tiempos. Corte transversal del reactor. Inyección de trazador a) aguas arriba, b) izquierda, c) derecha.

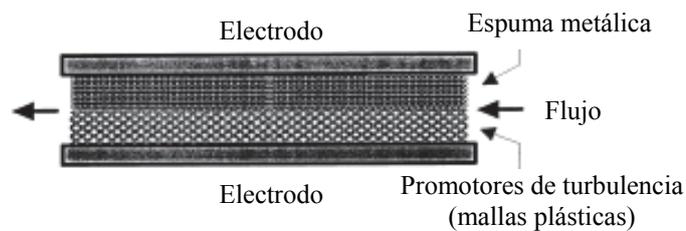


**Figura I-39.** a) Descripción de los diferentes componentes de ElectroSynCell®. b) Malla plástica utilizada como promotor de turbulencia.

fue filmado usando una cámara de video conectada a un televisor y a una grabadora. Posteriormente se obtuvieron fotografías de cada instante, Figura I-38. Las curvas de DTR fueron determinadas experimentalmente mediante un método conductimétrico con dos puntos de medida, en el reactor mostrado en la Figura I-39.

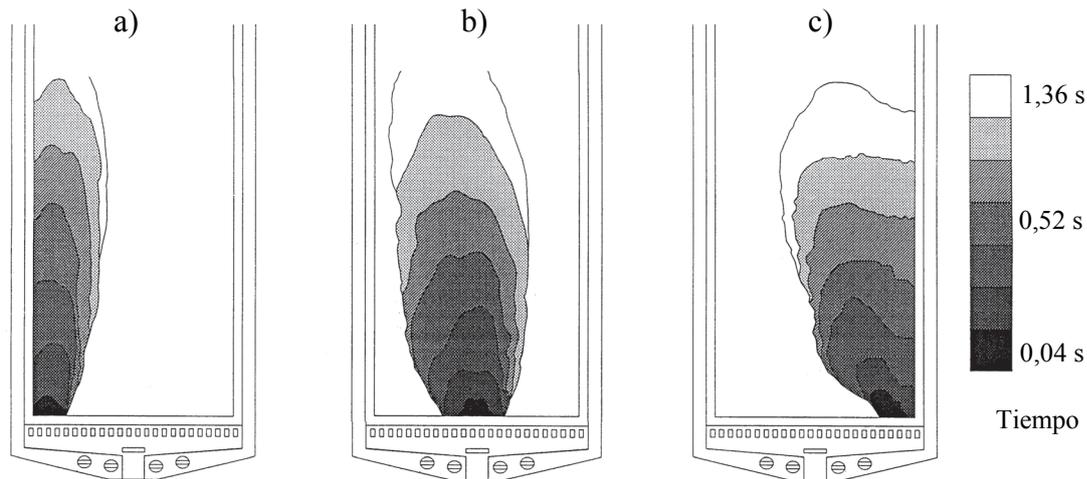
Los resultados de la técnica de visualización con inyección de colorante muestran que al trabajar sin promotores de turbulencia el patrón de flujo no es uniforme. Adicionalmente, son detectadas recirculaciones en la zona de entrada, observándose dispersión axial y radial; además se encuentra que la velocidad es mayor en la zona lateral. Finalmente, se halló mayor uniformidad en los patrones de flujo cuando se trabaja con promotores de turbulencia.

La Figura I-40 muestra el corte de un equipo similar al ensayado previamente, obteniéndose resultados análogos. Para las configuraciones estudiadas se encontraron errores relativos entre los resultados experimentales y el MDA de entre el 1% y 5% mostrando la aplicabilidad del modelo. Al trabajar sin promotores de turbulencia, se corroboró los resultados obtenidos por Trinidad y Walsh [115], quienes utilizaron el mismo reactor.

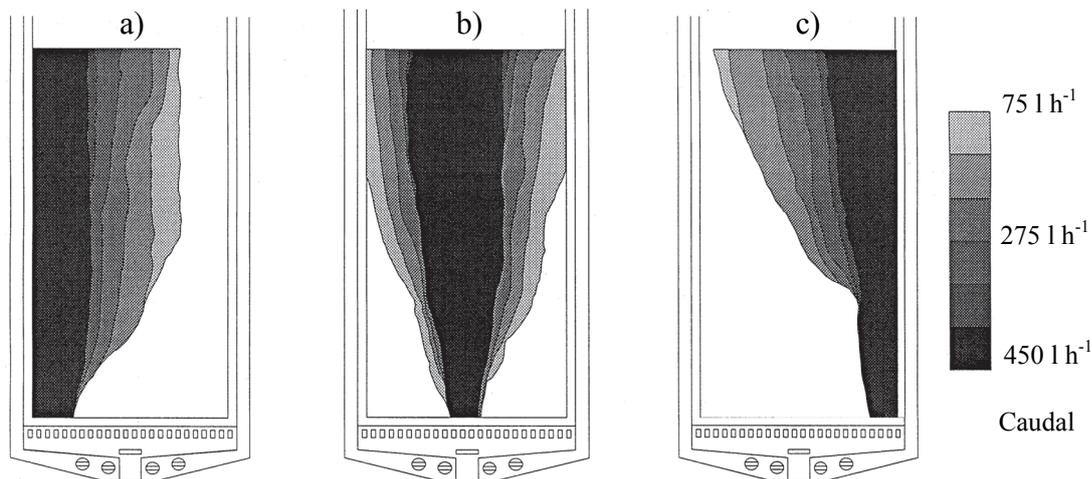


**Figura I-40.** Representación de la celda utilizada por Bengoa y col. [116].

No obstante, cuando se usó un promotor de turbulencia encontraron que el número de Pe era tres veces mayor. Los autores indican que esta diferencia es debida a que Trinidad y Walsh usaron sólo un punto de medida. Finalmente, se aclara que el número de Pe crece al aumentar la sección del reactor, esta observación prueba que el flujo no está totalmente desarrollado en la primera parte de la zona de reacción, tal como se indica en trabajos adicionales, Figuras I-41 y I-42, de otros autores [116, 117].



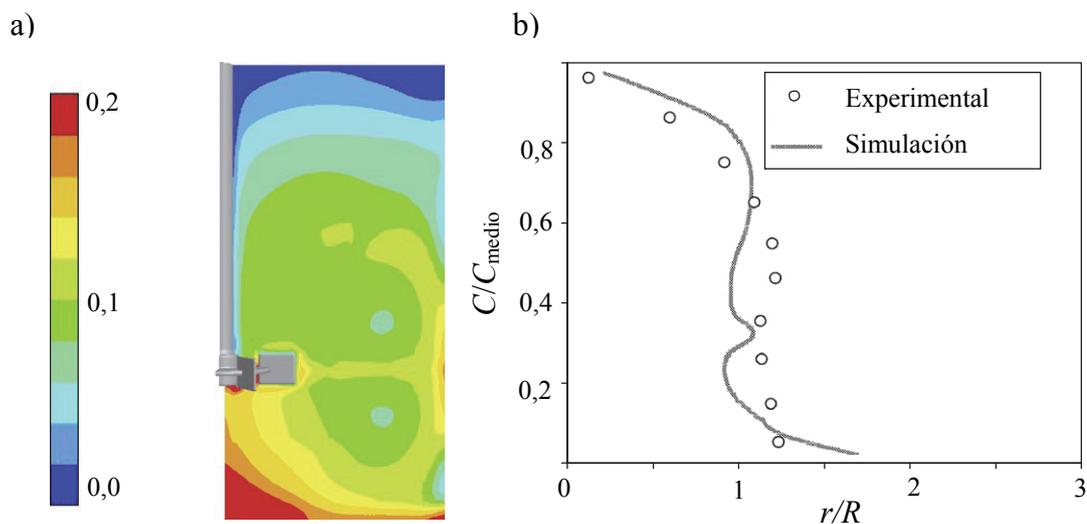
**Figura I-41.** Visualización de colorante en función del tiempo. Inyección a: a) la izquierda, b) el centro, c) la derecha de la celda.  $Q = 375 \text{ l h}^{-1}$ .



**Figura I-42.** Visualización del colorante en función del caudal. Ingreso en a) la izquierda, b) el centro, c) la derecha de la celda.

Una práctica muy común para el cálculo y diseño de reactores electroquímicos es el uso de coeficientes de transferencia de materia promedio, los cuales son obtenidos usualmente mediante correlaciones semi-empíricas [23, 31]. En la mayoría de los trabajos informados en la literatura [118, 119] y mencionados a lo largo de este capítulo, se opera con un coeficiente de transferencia de masa promedio, sin considerar su dependencia con la distribución de la velocidad. Recientemente, debido al advenimiento de software comercial fomentado por el avance de la tecnología computacional, algunos autores han incluido la descripción detallada del flujo de fluido en sus modelos. Es así

como Kasat y col. [119] utilizan la simulación fluidodinámica computacional (CFD) de un reactor agitado con suspensión de sólido. El flujo turbulento sólido-líquido fue resuelto usando el software comercial FLUENT® y el modelo turbulento k- $\epsilon$ , Figura I-43. La predicción de la concentración en las partículas de sólido fue comparada con datos experimentales. Los autores aclaran que el modelo fluidodinámico y los resultados predictivos son importantes para el entendimiento del proceso de mezclado en reactores tipo Slurry. Adicionalmente, Feng y col. [120] utilizan un modelo turbulento explícito para simular un reactor tanque agitado con baffles compuesto por una turbina Roushton.

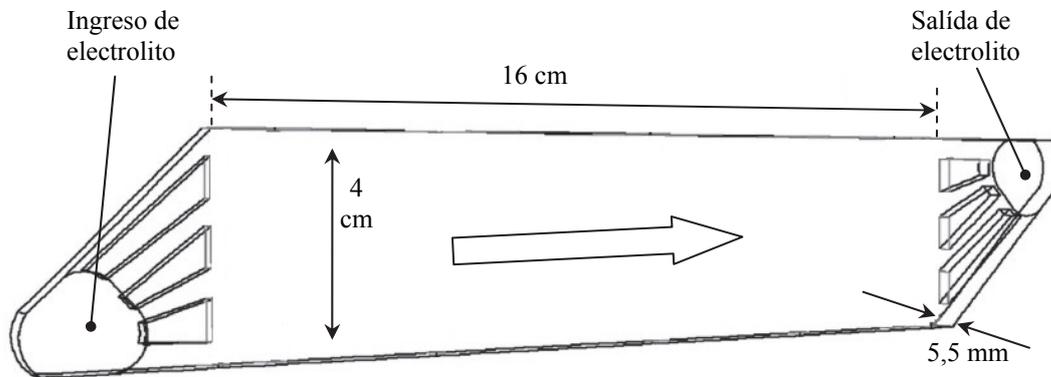


**Figura I-43.** a) Simulación de la distribución de hold-up de sólido con  $d_p = 264 \mu\text{m}$ ,  $N = 20$  rps. b) Comparación entre la concentración adimensional en función del radio adimensional de los experimentos y la simulación.

Con respecto a los reactores electroquímicos, Martínez-Delgadillo y col. [121] han evaluado el rendimiento de un reactor electroquímico con electrodos de anillo giratorio para diferentes velocidades de rotación mediante CFD y se comparó con resultados experimentales. Se identificaron los parámetros hidrodinámicos para determinar su efecto sobre el proceso de eliminación electroquímica de Cr (VI) de aguas residuales.

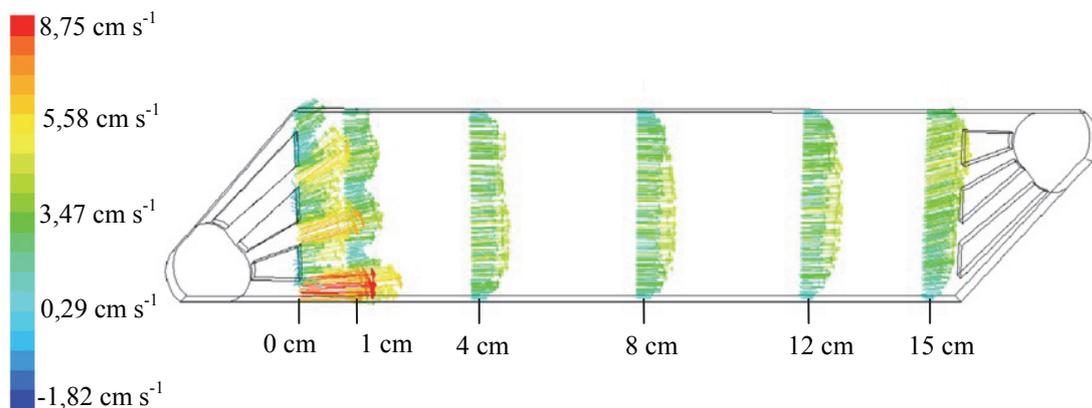
Respecto de la geometría paralelepipedica Enciso-Pérez y col. [122] presentaron el modelado computacional de la dinámica de fluidos del reactor de placas paralelas FM01-LC, Figura I-44, mediante el software comercial Fluent®. Además, se analiza el efecto de la geometría del difusor. Los resultados teóricos se presentan y comparan con

los resultados experimentales obtenidos en trabajos anteriores. Se concluye que la simulación reproduce la realidad.



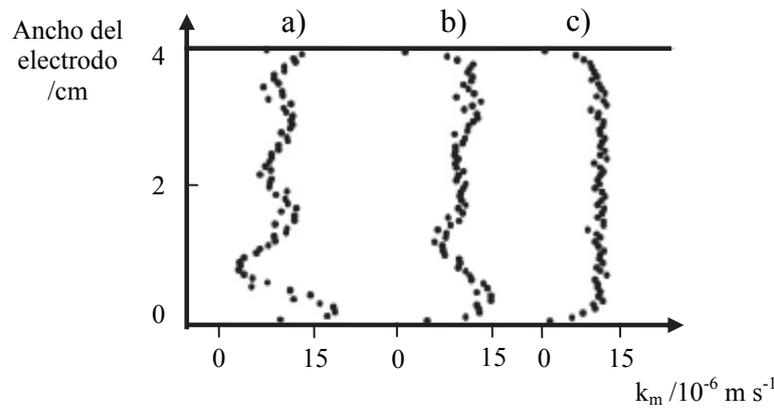
**Figura I-44.** Esquema del reactor electroquímico FM01-LC junto a sus dimensiones geométricas.

Walsh y col. [123] extienden el trabajo describiendo los patrones de flujo existentes en el mismo equipo, Figura I-44. Se encontró que el flujo se desarrolla a partir del 30 % de la longitud del reactor para números de Re comprendidos entre 150-550, la razón es que la entrada es asimétrica. Posteriormente [124], se obtuvieron, para el reactor FM01-LC, los perfiles de velocidad, Figura I-45, y los coeficientes de transferencia de materia locales mediante regresión de datos computacionales.



**Figura I-45.** Vectores de velocidad, indicando magnitud y dirección del fluido en el centro del espacio inter-electrodo (2,75 mm) del reactor.

La Figura I-46 muestra los coeficientes de transferencia de materia para varias posiciones dentro del mismo. Se encontró, que en el rango estudiado, los resultados teóricos están de acuerdo con los experimentales.

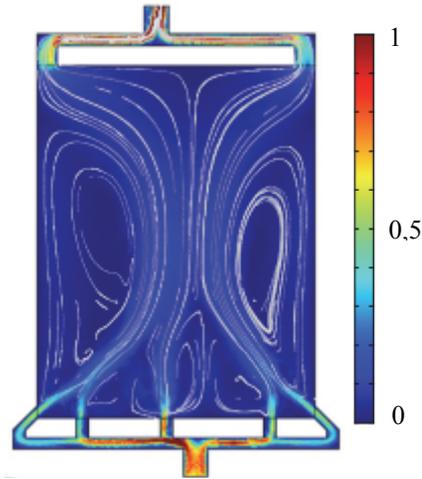


**Figura I-46.** Coeficientes de transferencia de materia en función del ancho y longitud del electrodo para la velocidad característica de  $0,110 \text{ m s}^{-1}$ . a) 1 cm; b) 4 cm c) 8 cm del canal de entrada.

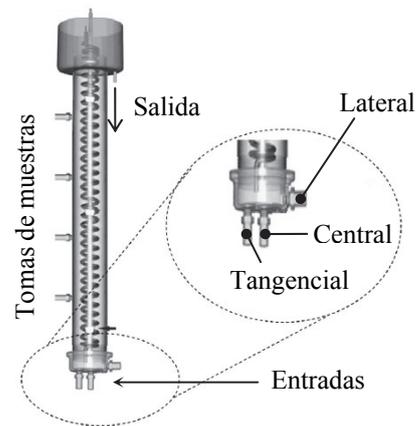
Muy recientemente, Shukla y col. [125] han estudiado el efecto de obstáculos sobre el perfil de velocidad en electrolizadores de flujo continuo, la influencia del canal de entrada también se ha estudiado. Los resultados obtenidos para diferentes geometrías sugieren que el incremento del desempeño no es significativo. Frías-Ferrer y col. [126] han estudiado el diseño de la zona de ingreso del fluido en un reactor electroquímico tipo filtro prensa utilizando CFD mediante el software COMSOL<sup>®</sup>, Figura I-47. Se simularon los perfiles de velocidad y DTR variando los distribuidores de ingreso de fluido. Una muy buena concordancia con datos experimentales de DTR fue informada, lo que corrobora la aplicabilidad del software a este tipo de reactores. Karode y col. [127] realizaron simulaciones CFD sobre el efecto de la inserción de promotores de turbulencia en canales rectangulares, los resultados fueron comparados con datos experimentales provenientes de otros trabajos, encontrándose una excelente concordancia. Lu y col. [128] han utilizado el software FEMLAB, de elementos finitos, para investigar la distribución eléctrica y concentraciones en un reactor electroquímico de placas paralelas empleado para la electrólisis de agua. Finalmente, Jomard y col. [129] han estudiado la

producción másica de  $H_2$  en un reactor electroquímico tipo filtro prensa, mediante la solución de los fenómenos térmicos y fluido-dinámicos a partir de Fluent<sup>®</sup>, y la distribución de corriente secundaria a partir de Flux Expert<sup>®</sup>, en forma acoplada.

En cuanto a la geometría cilíndrica, Alexiadis y col. [130] han utilizado el software libre OpenFOAM para realizar simulaciones computacionales en un reactor electroquímico con electrodo de disco rotatorio, encuentran rangos de validez para la ecuación de Levich y presentan resultados para bajos números de Schmidt, en donde la ecuación de Levich es inadecuada. Martínez-Delgadillo y col. [131], mediante Fluent<sup>®</sup> y Gambit<sup>®</sup>, evaluaron el desempeño de un reactor electroquímico tubular, Figura I-48, con tres diferentes entradas: central, lateral y tangencial. Fueron simuladas inyecciones de trazador para todos los casos, obteniéndose las DTR respectivas que concuerdan con las presentadas en un trabajo anterior [132]. Se obtuvo el número de dispersión y el tiempo de residencia del reactor para las tres entradas, encontrándose que la entrada tangencial es la mejor. Esteban Duran y col. [133] investigan el desempeño de la transferencia de masa en un reactor anular mediante la simulación CFD, encuentran que el modelo laminar reproduce coeficientes de transferencia de materia experimentales.

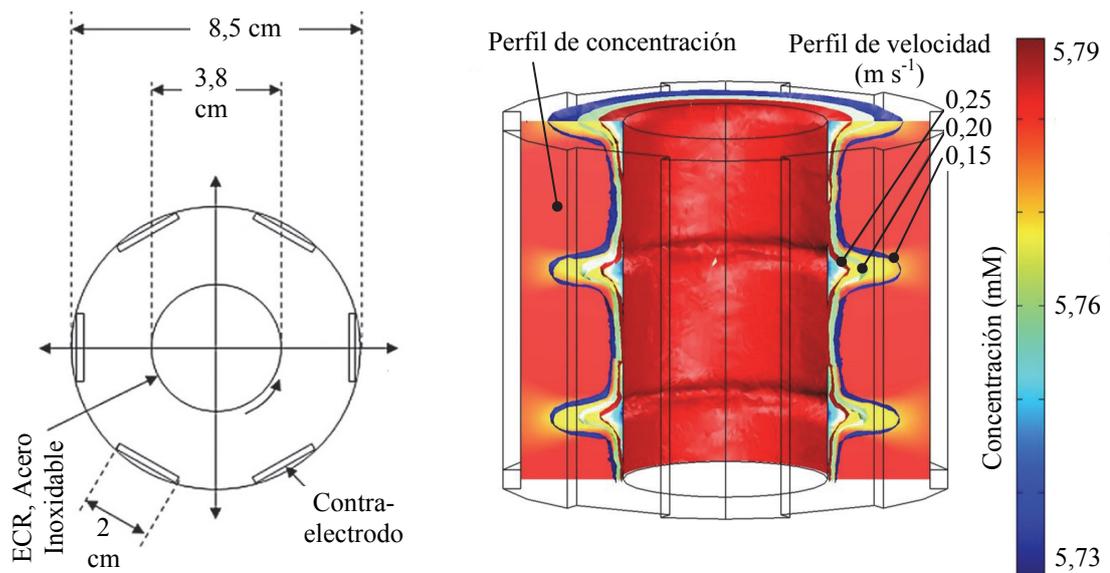


**Figura I-47.** Perfiles de velocidad obtenidos mediante CFD.  $Re = 200$ . La barra de colores representa la escala de velocidad ( $m s^{-1}$ ).



**Figura I-48.** Diagrama esquemático del reactor electroquímico tubular con ampliación de la zona de ingreso.

Real-Ramirez y col. [134] realizaron simulaciones numéricas en 3D usando Fluent<sup>®</sup>. Los resultados numéricos fueron validados experimentalmente. Se presenta una regla simple que permite estimar la distancia óptima entre la superficie activa del electrodo y la parte inferior de la celda de disco rotatorio. Mientras que Rivero y col. [135], han realizado simulaciones fluidodinámicas mediante un Software comercial COMSOL multiphysics<sup>®</sup>, de un reactor de electrodo cilíndrico rotatorio con contra-electrodo segmentado, Figura I-49, obteniendo los perfiles de velocidades y concentraciones en todo el dominio de interés, Figura I-50. El modelo contempla las ecuaciones de flujo de fluido incompresible y newtoniano, e incorpora el modelo estándar k-ε para examinar la turbulencia.



**Figura I-49.** Dimensiones del REECR y distribución de electrodos.

**Figura I-50.** Campos de concentración y velocidad obtenidos mediante simulación a  $t = 600$  s con  $\omega = 700$  rpm.  $C_{in} \text{ CuSO}_4 = 18,8$  mM.

Finalmente, Almazán-Ruiz y col. [136] han utilizado, relaciones geométricas, números adimensionales y simulaciones CFD para diseñar un reactor electroquímico con ECR escala piloto a partir de uno de laboratorio. La metodología propuesta es corroborada mediante datos experimentales correspondientes a la electro-deposición de cobre.

Respecto de reactores más complejos, Prajongkan y col. [137] realizaron simulaciones CFD con éxito para calcular los coeficientes de transferencia de masa y los números de Sherwood en un reactor de lecho fluidizado circulante utilizando el concepto aditivo de reacción química y resistencia de transferencia de masa. Se investigaron los efectos de la velocidad de reacción y el caudal de circulación.

*El avance computacional actual permite la resolución numérica de las ecuaciones de conservación. Esta operatoria posibilita reducir la parte experimental, facilitar el diseño, detectar puntos conflictivos u optimizar los equipos. Por ello merece ser explorada, con la corroboración experimental debida, representando un carácter innovador en lo atinente al cálculo y diseño de reactores electroquímicos.*

## I.12 Referencias bibliográficas

- [1] K. Jüttner, Technical Scale of Electrochemistry, in: *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [2] M. Grotheer, R.C. Alkire, R. Varjian, Industrial Electrolysis and Electrochemical Engineering, *The Electrochemical Society Interface*, **15** (2006) 52.
- [3] R.C. Alkire, Electrochemical engineering, *Journal of Chemical Education*, **60** (1983) 274.
- [4] H. Wendt, G. Kreysa, *Electrochemical Engineering: Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Springer, 1999.
- [5] S. Velizar, Electrochemical Engineering - its appearance, evolution and present status. Approaching an anniversary, *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, **2** (2012) 53-66.
- [6] J.M. Bisang, G. Kreysa, Study of the effect of electrode resistance on current density distribution in cylindrical electrochemical reactors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **18** (1988) 422-30.
- [7] J.M. Bisang, The effect of metal and solution phase resistances on the current distribution in cylindrical electrochemical reactors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **19** (1989) 500-04.
- [8] J.M. Bisang, Simultaneous solution of the potential equations for the metal and solution phases in cylindrical electrochemical reactors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **20** (1990) 723-27.
- [9] J.M. Bisang, Theoretical and experimental studies of current distribution in gas-evolving electrochemical reactors with parallel-plate electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **21** (1991) 760-66.
- [10] J.M. Bisang, Current distribution in a gas-evolving electrochemical reactor with an expanded metal electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **22** (1992) 585-87.
- [11] J.M. Bisang, Effect of mass transfer on the current distribution in monopolar and bipolar electrochemical reactors with a gas-evolving electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23** (1993) 966-74.
- [12] E.R. Henquín, J.M. Bisang, Simplified model to predict the effect of the leakage current on primary and secondary current distributions in electrochemical reactors with a bipolar electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35** (2005) 1183-90.

- [13] E.R. Henquín, J.M. Bisang, Effect of leakage currents on the primary current distribution in bipolar electrochemical reactors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37** (2007) 877-86.
- [14] E.R. Henquín, J.M. Bisang, Effect of leakage currents on the secondary current distribution in bipolar electrochemical reactors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **38** (2008) 1259-67.
- [15] E.R. Henquín, J.M. Bisang, Comparison between primary and secondary current distributions in bipolar electrochemical reactors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **39** (2009) 1755-62.
- [16] O. González Pérez, J.M. Bisang, Theoretical and experimental study of electrochemical reactors with three-dimensional bipolar electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **40** (2010) 709-18.
- [17] O. González Pérez, J.M. Bisang, Modelling of three-dimensional bipolar electrodes with irreversible reactions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **41** (2011) 609-16.
- [18] G. Kreysa, K. Jüttner, J.M. Bisang, Cylindrical three-dimensional electrodes under limiting current conditions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23** (1993) 707-14.
- [19] J.M. Bisang, K. Jüttner, G. Kreysa, Potential and current distribution in porous electrodes under charge-transfer kinetic control, *Electrochimica Acta*, **39** (1994) 1297-302.
- [20] J.M. Bisang, Theoretical and experimental studies of the effect of side reactions in copper deposition from dilute solutions on packed-bed electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **26** (1996) 135-42.
- [21] D.S. Lizárraga, J.M. Bisang, Mass transfer studies at iron felts, *Journal of Applied Electrochemistry*, **26** (1996) 1209-15.
- [22] E.O. Cobo, J.B. Bessone, J.M. Bisang, Study of mercury deposition from chloride solutions as test reaction for mass-transfer measurements, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28** (1998) 803-09.
- [23] J.M. Grau, J.M. Bisang, Mass transfer studies at rotating cylinder electrodes of expanded metal, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35** (2005) 285-91.
- [24] J.M. Grau, J.M. Bisang, Mass transfer studies at packed bed rotating cylinder electrodes of woven-wire meshes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **36** (2006) 759-63.
- [25] J.M. Grau, J.M. Bisang, Electrochemical removal of cadmium from dilute aqueous solutions using a rotating cylinder electrode of wedge wire screens, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37** (2007) 275-82.

- [26] J.M. Grau, J. Bisang, Silver Electrodeposition from Photographic Processing Solutions, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **53** (1992) 105-10.
- [27] J.M. Grau, J.M. Bisang, Removal and recovery of mercury from chloride solutions by contact deposition on iron felt, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **62** (1995) 153-58.
- [28] J.M. Grau, J.M. Bisang, Cadmium removal from aqueous sulphate solutions by treatment with iron felts, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **73** (1998) 398-404.
- [29] J.M. Grau, J.M. Bisang, Electrochemical removal of cadmium using a batch undivided reactor with a rotating cylinder electrode, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **76** (2001) 161-68.
- [30] J.M. Grau, J.M. Bisang, Removal of cadmium and production of cadmium powder using a continuous undivided electrochemical reactor with a rotating cylinder electrode, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **77** (2002) 465-72.
- [31] J.M. Grau, J.M. Bisang, Removal of cadmium from dilute aqueous solutions with a rotating cylinder electrode of expanded metal, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **78** (2003) 1032-37.
- [32] J.M. Grau, J.M. Bisang, Effluent treatment using a bipolar electrochemical reactor with rotating cylinder electrodes of woven wire meshes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **84** (2009) 1084-89.
- [33] J.M. Bisang, Electrochemical treatment of waste solutions containing ferrous sulfate by anodic oxidation using an undivided reactor, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30** (2000) 399-404.
- [34] J.M. Bisang, F. Bogado, M.O. Rivera, O.L. Dorbessan, Electrochemical removal of arsenic from technical grade phosphoric acid, *Journal of Applied Electrochemistry*, **34** (2004) 375-81.
- [35] J.C. Bazan, J.M. Bisang, Electrochemical Removal of Tin from Dilute Aqueous Sulfate Solutions using a Rotating Cylinder Electrode of Expanded Metal, *Journal of Applied Electrochemistry*, **34** (2004) 501-06.
- [36] G. Kreysa, J.M. Bisang, W. Kochanek, G. Linzbach, Fundamental studies on a new concept of flue gas desulphurization, *Journal of Applied Electrochemistry*, **15** (1985) 639-47.
- [37] F. Goodridge, K. Scott, *Electrochemical process engineering: a guide to the design of electrolytic plant*, Plenum Press, 1995.

- [38] L. Szpyrkowicz, M. Radaelli, Scale-up of an electrochemical reactor for treatment of industrial wastewater with an electrochemically generated redox mediator, *Journal of Applied Electrochemistry*, **36** (2006) 1151-56.
- [39] C. Carlesi Jara, D. Fino, Cost optimization of the current density for electrooxidation wastewater processes, *Chemical Engineering Journal*, **160** (2010) 497-502.
- [40] D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial electrochemistry. 2nd edition*, Chapman & Hall, 1990.
- [41] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **38** (2004) 11-41.
- [42] M. Griffiths, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer (the FM01-LC reactor), *AIChE Journal*, **51** (2005) 682-87.
- [43] G.W. Reade, P. Bond, C.P. de Leon, F.C. Walsh, The application of reticulated vitreous carbon rotating cylinder electrodes to the removal of cadmium and copper ions from solution, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **79** (2004) 946-53.
- [44] K. Kazdobin, N. Shvab, S. Tsapakh, Scaling-up of fluidized-bed electrochemical reactors, *Chemical Engineering Journal*, **79** (2000) 203-09.
- [45] Y. Volkman, Analysis of the performance of packed-bed electrochemical reactors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **8** (1978) 347-52.
- [46] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochimica Acta*, **45** (2000) 2575-94.
- [47] T. Ravi, B. Srinivasa Rao, P. Gopala Krishna, P. Venkateswarlu, Ionic mass transfer studies in fluidized beds with coaxially placed discs on a rod as internal, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **35** (1996) 187-93.
- [48] N.P. Brandon, M.N. Mahmood, P.W. Page, C.A. Roberts, The direct electrowinning of gold from dilute cyanide leach liquors, *Hydrometallurgy*, **18** (1987) 305-19.
- [49] A.A. Al-Shammari, S.U. Rahman, D.T. Chin, An oblique rotating barrel electrochemical reactor for removal of copper ions from wastewater, *Journal of Applied Electrochemistry*, **34** (2004) 447-53.
- [50] H. Bergmann, K. Hertwig, F. Nieber, Experimental and theoretical studies on a new type of electrochemical reactor for waste-water treatment, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **31** (1992) 195-203.

- [51] J. Ge, J. Qu, P. Lei, H. Liu, New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater, *Separation and Purification Technology*, **36** (2004) 33-39.
- [52] F.C. Walsh, N.A. Gardner, D.R. Gabe, Development of the Eco-Cascade- cell reactor, *Journal of Applied Electrochemistry*, **12** (1982) 299-309.
- [53] B. Kastening, T. Boinowitz, M. Heins, Design of a slurry electrode reactor system, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27** (1997) 147-52.
- [54] C. Oloman, A.P. Watkinson, Hydrogen peroxide production in trickle-bed electrochemical reactors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **9** (1979) 117-23.
- [55] C. Oloman, Trickle Bed Electrochemical Reactors, *Journal of The Electrochemical Society*, **126** (1979) 1885-92.
- [56] T. Nguyen, R.F. Savinell, Flow batteries, *Electrochemical Society Interface*, **19** (2010) 54-56.
- [57] N. Dharmo, An electrochemical hydrocyclone cell for the treatment of dilute solutions: approximate plug-flow model for electrodeposition kinetics, *Journal of Applied Electrochemistry*, **24** (1994) 745-50.
- [58] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition*, Wiley, 1998.
- [59] S.H. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th Edition*, Prentice Hall, New Jersey, 2005.
- [60] R.K. Westerterp, W.P.M. Van Swaaij, A.A.C.M. Beenackers, *Chemical Reactor Design and Operation, 2d Edition*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [61] P.V. Danckwerts, Continuous flow systems: Distribution of residence times, *Chemical Engineering Science*, **2** (1953) 1-13.
- [62] O. Levenspiel, *Tracer Technology: Modeling the Flow of Fluids*, Springer-Verlag New York Inc., 2011.
- [63] J.F. Wehner, R.H. Wilhelm, Boundary conditions of flow reactor, *Chemical Engineering Science*, **6** (1956) 89-93.
- [64] S.J. Parulekar, D. Ramkrishna, Analysis of axially dispersed systems with general boundary conditions—I: Formulation, *Chemical Engineering Science*, **39** (1984) 1571-79.
- [65] S.J. Parulekar, D. Ramkrishna, Analysis of axially dispersed systems with general boundary conditions—II: Solution for dispersion in the appended sections, *Chemical Engineering Science*, **39** (1984) 1581-97.

- [66] S.J. Parulekar, D. Ramkrishna, Analysis of axially dispersed systems with general boundary conditions—III: Solution for unmixed and well-mixed appended sections, *Chemical Engineering Science*, **39** (1984) 1599-611.
- [67] J.A. Barber, J.D. Perkins, R.W.H. Sargent, Boundary conditions for flow with dispersion, *Chemical Engineering Science*, **53** (1998) 1463-64.
- [68] T. Salmi, J.J. Romanainen, A novel exit boundary condition for the axial dispersion model, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **34** (1995) 359-66.
- [69] T.S.Y. Choong, W.R. Paterson, D.M. Scott, Axial dispersion in rich, binary gas mixtures: model form and boundary conditions, *Chemical Engineering Science*, **53** (1998) 4147-49.
- [70] O. Levenspiel, W.K. Smith, Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow, *Chemical Engineering Science*, **6** (1957) 227-35.
- [71] H. Brenner, The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values, *Chemical Engineering Science*, **17** (1962) 229-43.
- [72] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of heat in solids, 2nd Edition*, Oxford University Press, 1986.
- [73] V.r. Kudrna, M. Jahoda, N. Siyakatshana, J. Čermáková, V. Machoň, General solution of the dispersion model for a one-dimensional stirred flow system using Danckwerts' boundary conditions, *Chemical Engineering Science*, **59** (2004) 3013-20.
- [74] H. Thomas, J. McKee, Longitudinal mixing in aeration tanks, *Sewage Works J.*, **16** (1944) 42-55.
- [75] A.D. Martin, Interpretation of residence time distribution data, *Chemical Engineering Science*, **55** (2000) 5907-17.
- [76] M.A. Fahim, N. Wakao, Parameter estimation from tracer response measurements, *The Chemical Engineering Journal*, **25** (1982) 1-8.
- [77] W.C. Clements Jr, A note on determination of the parameters of the longitudinal dispersion model from experimental data, *Chemical Engineering Science*, **24** (1969) 957-63.
- [78] R.G. Rice, D.D. Do, *Applied Mathematics And Modeling For Chemical Engineers, 2dn Edition*, Wiley-AIChE, 2012.
- [79] Z. Mao, J. Chen, On the response function and residence time distribution of the axial dispersion model for tubular reactors, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **7** (1992) 173-87.

- [80] K.B. Bischoff, O. Levenspiel, Fluid dispersion-generalization and comparison of mathematical models—I generalization of models, *Chemical Engineering Science*, **17** (1962) 245-55.
- [81] M. Li, Dynamics Of Axially Dispersed Reactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47** (2008) 4797-806.
- [82] T.Z. Fahidy, The effect of axial dispersion on the concentration distribution in an electrochemical reactor, *Journal of Applied Electrochemistry*, **5** (1975) 173-75.
- [83] K. Scott, *Electrochemical Reaction Engineering*, Academic Press Inc., London, 1991.
- [84] R.J. Marshall, R.E.W. Jansson, Segregated flows in model cells, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **30** (1980) 359-66.
- [85] R.E.W. Jansson, R.J. Marshall, Axial dispersion in parallel channel electrochemical cells, *Electrochimica Acta*, **27** (1982) 823-31.
- [86] W.S. Wu, G.P. Rangaiah, M. Fleischmann, Effect of gas evolution on dispersion in an electrochemical reactor, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23** (1993) 113-19.
- [87] J. González-García, V. Montiel, A. Aldaz, J.A. Conesa, J.R. Pérez, G. Codina, Hydrodynamic Behavior of a Filter-Press Electrochemical Reactor with Carbon Felt As a Three-Dimensional Electrode, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37** (1998) 4501-11.
- [88] P. Trinidad, C. Ponce de León, F.C. Walsh, The application of flow dispersion models to the FM01-LC laboratory filter-press reactor, *Electrochimica Acta*, **52** (2006) 604-13.
- [89] R.W. Yeo, T.Z. Fahidy, An approximate analytical model for electrolyzers with axial dispersion, *Electrochimica Acta*, **31** (1986) 1397-99.
- [90] R.W. Yeo, T.Z. Fahidy, A numerical analysis of axial dispersion in electrolyzers, *Electrochimica Acta*, **32** (1987) 277-82.
- [91] T.Z. Fahidy, Steady state and local stability in a plug-flow electrochemical reactor, *Electrochimica Acta*, **29** (1984) 1321-26.
- [92] T.V. Nguyen, C.W. Walton, R.E. White, J. Van Zee, Parallel - Plate Electrochemical Reactor Model: A Method for Determining the Time - Dependent Behavior and the Effects of Axial Diffusion and Axial Migration, *Journal of The Electrochemical Society*, **133** (1986) 81-87.
- [93] J.M. Bisang, Dynamic behaviour of electrochemical reactors for a step change in inlet concentration under potentiostatic control according to the dispersion model, *Journal of Applied Electrochemistry*, **38** (2008) 161-66.

- [94] A.M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, R. Pompei, S. Laconi, Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes, *Electrochimica Acta*, **52** (2007) 2595-602.
- [95] R. Saravanathamizhan, R. Paranthaman, N. Balasubramanian, C. Ahmed Basha, Tanks in Series Model for Continuous Stirred Tank Electrochemical Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47** (2008) 2976-84.
- [96] D.R. Gabe, The rotating cylinder electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **4** (1974) 91-108.
- [97] D.R. Gabe, F.C. Walsh, The rotating cylinder electrode: a review of development, *Journal of Applied Electrochemistry*, **13** (1983) 3-21.
- [98] D.R. Gabe, G.D. Wilcox, J. Gonzalez-Garcia, F.C. Walsh, The rotating cylinder electrode: its continued development and application, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28** (1998) 759-80.
- [99] C.T.J. Low, C. Ponce de Leon, F.C. Walsh, The Rotating Cylinder Electrode (RCE) and its Application to the Electrodeposition of Metals\*, *Australian Journal of Chemistry*, **58** (2005) 246-62.
- [100] R.W. Houghton, A.T. Kuhn, Mass-transport problems and some design concepts of electrochemical reactors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **4** (1974) 173-90.
- [101] D.J. Pickett, *Electrochemical Reactor Design, 2nd Edition*, Elsevier Science Ltd., 1979.
- [102] T.Z. Fahidy, *Principles of Electrochemical Reactor Analysis (Chemical Engineering Monographs)*, Elsevier Science Ltd., 1985.
- [103] P. Legentilhomme, J. Legrand, J. Comiti, Axial dispersion in electrolyte flow through anisotropic packed beds, *Journal of Applied Electrochemistry*, **19** (1989) 263-70.
- [104] M. Fleischmann, Z. Ibrisagić, Performance of bipolar trickle reactors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **10** (1980) 169-72.
- [105] M. Fleischmann, Z. Ibrisagić, Electrical measurements in bipolar trickle reactors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **10** (1980) 151-56.
- [106] M. Fleischmann, R.E.W. Jansson, Dispersion in electrochemical cells with radial flow between parallel electrodes. I. A dispersive plug flow mathematical model, *Journal of Applied Electrochemistry*, **9** (1979) 427-35.
- [107] M. Fleischmann, J. Ghoroghchian, R.E.W. Jansson, Dispersion in electrochemical cells with radial flow between parallel electrodes. II. Experimental results for capillary

gap cell and pump cell configurations, *Journal of Applied Electrochemistry*, **9** (1979) 437-44.

[108] R.E. Sioda, Axial dispersion in flow porous electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **7** (1977) 135-37.

[109] D. Pinelli, F. Magelli, Analysis of the Fluid Dynamic Behavior of the Liquid and Gas Phases in Reactors Stirred with Multiple Hydrofoil Impellers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39** (2000) 3202-11.

[110] K. Bouzek, K. Bøtve, O.A. Lorentsen, K. Osmundsen, I. Rousar, J. Thonstad, Current Distribution at the Electrodes in Zinc Electrowinning Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **142** (1995) 64-69.

[111] Á. Frías-Ferrer, J. González-García, V. Sáez, C.P. de León, F.C. Walsh, The effects of manifold flow on mass transport in electrochemical filter-press reactors, *AIChE Journal*, **54** (2008) 811-23.

[112] E.A. Soltan, S.A. Nosier, A.Y. Salem, I.A.S. Mansour, G.H. Sedahmed, Mass transfer behaviour of a flow-by fixed bed electrochemical reactor under different hydrodynamic conditions, *Chemical Engineering Journal*, **91** (2003) 33-44.

[113] A. Montillet, J. Comiti, J. Legrand, Application of metallic foams in electrochemical reactors of filter-press type Part I: Flow characterization, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23** (1993) 1045-50.

[114] C. Bengoa, A. Montillet, P. Legentilhomme, J. Legrand, Characterization and Modeling of the Hydrodynamic Behavior in the Filter-Press-Type FM01-LC Electrochemical Cell by Direct Flow Visualization and Residence Time Distribution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39** (2000) 2199-206.

[115] P. Trinidad, F.C. Walsh, Hydrodynamic behaviour of the FM01-LC reactor, *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 493-502.

[116] C. Bengoa, A. Montillet, P. Legentilhomme, J. Legrand, Flow visualization and modelling of a filter-press type electrochemical reactor, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27** (1997) 1313-22.

[117] F.F. Rivera, M.R. Cruz-Díaz, E.P. Rivero, I. González, Analysis and interpretation of residence time distribution experimental curves in FM01-LC reactor using axial dispersion and plug dispersion exchange models with closed–closed boundary conditions, *Electrochimica Acta*, **56** (2010) 361-71.

[118] F.F. Rivera, J.L. Nava, Mass transport studies at rotating cylinder electrode (RCE): Influence of using plates and concentric cylinder as counter electrodes, *Electrochimica Acta*, **52** (2007) 5868-72.

- [119] G.R. Kasat, A.R. Khopkar, V.V. Ranade, A.B. Pandit, CFD simulation of liquid-phase mixing in solid-liquid stirred reactor, *Chemical Engineering Science*, **63** (2008) 3877-85.
- [120] X. Feng, J. Cheng, X. Li, C. Yang, Z.-S. Mao, Numerical simulation of turbulent flow in a baffled stirred tank with an explicit algebraic stress model, *Chemical Engineering Science*, **69** (2012) 30-44.
- [121] S. Martínez-Delgadillo, H. Mollinedo-Ponce, V. Mendoza-Escamilla, C. Gutiérrez-Torres, J. Jiménez-Bernal, C. Barrera-Díaz, Performance evaluation of an electrochemical reactor used to reduce Cr(VI) from aqueous media applying CFD simulations, *Journal of Cleaner Production*, **34** (2012) 120-24.
- [122] R. Enciso-Pérez, G. Velasco-Martínez, J.A. Delgadillo Gómez, I. Rodríguez-Torres, Computational Fluid Dynamics of an Electrolytic Cell FM01-LC, *ECS Transactions*, **20** (2009) 103-11.
- [123] L. Vázquez, A. Alvarez-Gallegos, F.Z. Sierra, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Simulation of velocity profiles in a laboratory electrolyser using computational fluid dynamics, *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 3437-45.
- [124] L. Vázquez, A. Alvarez-Gallegos, F.Z. Sierra, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Prediction of mass transport profiles in a laboratory filter-press electrolyser by computational fluid dynamics modelling, *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 3446-53.
- [125] P. Shukla, K.K. Singh, P.K. Tewari, P.K. Gupta, Numerical simulation of flow electrolyzers: Effect of obstacles, *Electrochimica Acta*, **79** (2012) 57-66.
- [126] Á. Frías-Ferrer, I. Tudela, O. Louisnard, V. Sáez, M.D. Esclapez, M.I. Díez-García, P. Bonete, J. González-García, Optimized design of an electrochemical filter-press reactor using CFD methods, *Chemical Engineering Journal*, **169** (2011) 270-81.
- [127] S.K. Karode, A. Kumar, Flow visualization through spacer filled channels by computational fluid dynamics I.: Pressure drop and shear rate calculations for flat sheet geometry, *Journal of Membrane Science*, **193** (2001) 69-84.
- [128] J. Lu, D.-J. Li, L.-L. Zhang, Y.-X. Wang, Numerical simulation of salt water electrolysis in parallel-plate electrode channel under forced convection, *Electrochimica Acta*, **53** (2007) 768-76.
- [129] F. Jomard, J.P. Feraud, J. Morandini, Y. Du Terrail Couvat, J.P. Caire, Hydrogen filter press electrolyser modelled by coupling Fluent ® and Flux Expert ® codes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **38** (2008) 297-308.
- [130] A. Alexiadis, A. Cornell, M.P. Dudukovic, Comparison between CFD calculations of the flow in a rotating disk cell and the Cochran/Levich equations, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **669** (2012) 55-66.

- [131] S.A. Martínez-Delgadillo, H.R. Mollinedo P, M.A. Gutiérrez, I.D. Barceló, J.M. Méndez, Performance of a tubular electrochemical reactor, operated with different inlets, to remove Cr(VI) from wastewater, *Computers & Chemical Engineering*, **34** (2010) 491-99.
- [132] S.A. Martinez, M.G. Rodriguez, Dynamical modeling of the electrochemical process to remove Cr VI from wastewaters in a tubular reactor, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **82** (2007) 582-87.
- [133] J. Esteban Duran, F. Taghipour, M. Mohseni, CFD modeling of mass transfer in annular reactors, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **52** (2009) 5390-401.
- [134] C.A. Real-Ramirez, M. Palomar-Pardavé, I. Rodriguez-Torres, L. Hoyos-Reyes, J. Gonzalez, Biphasic Numerical Simulation of a Rotating Disc Electrochemical Cell, *ECS Transactions*, **20** (2009) 51-61.
- [135] E.P. Rivero, P. Granados, F.F. Rivera, M. Cruz, I. González, Mass transfer modeling and simulation at a rotating cylinder electrode (RCE) reactor under turbulent flow for copper recovery, *Chemical Engineering Science*, **65** (2010) 3042-49.
- [136] F.J. Almazán-Ruiz, F.V. Caballero, M.R. Cruz-Díaz, E.P. Rivero, I. González, Scale-up of rotating cylinder electrode electrochemical reactor for Cu(II) recovery: Experimental and simulation study in turbulence regimen, *Electrochimica Acta*, **77** (2012) 262-71.
- [137] Y. Prajongkan, P. Piumsomboon, B. Chalermssinsuwan, Computation of mass transfer coefficient and Sherwood number in circulating fluidized bed downer using computational fluid dynamics simulation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **59** (2012) 22-35.



# Capítulo II

El modelo de dispersión axial,  
sus condiciones de borde y limitaciones



## II.1 Introducción

En este capítulo se presenta un desarrollo generalizado sobre el modelo de dispersión y las diferentes condiciones de contorno aplicables a él, con el fin de utilizarlo en la caracterización hidrodinámica de reactores electroquímicos. Se debe aclarar que el enorme esfuerzo que implica la obtención de expresiones analíticas se ve recompensado en el mejor análisis cualitativo de las mismas.

Primeramente, se hará hincapié en que las ecuaciones diferenciales que representan a un determinado sistema físico como el analizado, deben estar acompañadas de condiciones de contorno y condiciones iniciales, a su vez ellas en su conjunto pueden ser diferentes de otro conjunto y caracterizar la misma situación física [1].

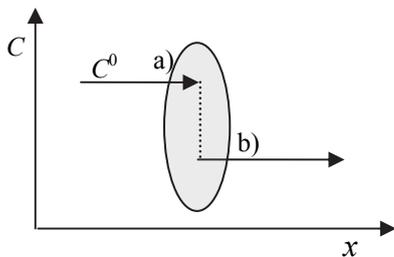
El comportamiento temporal de un reactor electroquímico, sin reacción, de acuerdo con el modelo de dispersión axial, está dado por la siguiente ecuación [2]:

$$\frac{\partial C(T, X)}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C(T, X)}{\partial X^2} - \frac{\partial C(T, X)}{\partial X} \quad (\text{II.1})$$

Donde:

$$T = \frac{t}{\tau}; \tau = \frac{\phi L}{u}; Pe = \frac{uL}{\phi D_a}; X = \frac{x}{L} \quad (\text{II.2})$$

Como se mencionó en el Capítulo I, existen diferentes clases de condiciones de contorno que surgen históricamente, las “cerradas”, o condiciones de “Dankwerts”, y las



**Figura II-1.** Esquema representativo de la condición de Danckwerts a la entrada de un reactor.

“abiertas”. Estas últimas son llamadas así, debido a que ellas no se aplican en las inmediaciones del equipo, generalmente son colocadas en infinito para facilitar la resolución analítica del problema.

Dankwerts argumenta que debido a la dispersión, la concentración a la entrada del reactor, del lado interno (b), es menor a la del lado

externo (a) en la Figura II-1. Estas CB expresan que la velocidad de alimentación del reactivo es igual a la velocidad a la que el mismo cruza el plano  $x = 0$  considerando convección y dispersión. La coordenada espacial  $x$ , representa la longitud del reactor para un modelo de una dimensión.

Así, se cumplirá que:

$$x = 0 \quad uC^0 = uC_{(0)} - D_a \varphi \left. \frac{dC}{dx} \right|_0 \quad (\text{II.3})$$

siendo  $C^0$  la concentración al ingreso del equipo y  $C_{(0)}$  aquella inmediatamente posterior.

Al final del reactor,  $x = L$ , se puede proponer una relación análoga a la Ecuación (II.3),

$$x = L \quad uC^f = uC_{(L)} - D_a \varphi \left. \frac{dC}{dx} \right|_L \quad (\text{II.4})$$

Donde  $C^f$  es la concentración de reactivo en la corriente de salida del equipo. Danckwerts declara que: “si  $dC/dx$  fuera negativa, la concentración en la corriente de salida sería mayor que la concentración al final del reactor. Si fuera positiva, la concentración pasaría por un mínimo en algún lugar del reactor y volvería a subir antes de llegar al final del mismo. Entonces, la intuición sugiere que ninguna de las dos situaciones es posible, por lo que la CB a la salida debe ser:”

$$x = L \quad \left. \frac{dC}{dx} \right|_L = 0 \quad (\text{II.5})$$

Asimismo, esta última condición posee el inconveniente de no representar el caso límite del modelo de FP, al existir reacción química o electroquímica. Dado que en un reactor que cumple con este modelo en  $x = L$  es  $dC/dx < 0$ .

## II.2 Diferentes CB e inicial utilizadas en el presente capítulo

### II.2.a Condición inicial (CI):

$$A \ T = 0 \quad C(0, X) = f(X) \quad (\text{II.6})$$

La interpretación física de la CI, Ecuación (II.6), nos indica que la concentración a tiempo cero dentro del reactor es alguna función de la posición.

### II.2.b Condiciones de borde (CB)

#### II.2.b.1 Ingreso $X = 0, T > 0$

##### II.2.b.1.a Abierta

$$\frac{C(T, 0)}{2} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C(T, X)}{\partial X} \Big|_{X=0} = g(T) \quad (II.7)$$

##### II.2.b.1.b Cerradas

Con dispersión  $C(T, 0) - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C(T, X)}{\partial X} \Big|_{X=0} = g(T) \quad (II.8)$

Sin dispersión  $C(T, 0) = g(T) \quad (II.9)$

#### II.2.b.2 Egreso $X = 1, T > 0$

##### II.2.b.2.a Abierta

$$C(T, \infty) = 0 \quad (II.10)$$

##### II.2.b.2.b Cerrada

$$\frac{\partial C(T, X)}{\partial X} \Big|_{X=1} = 0 \quad (II.11)$$

La CB dada por la Ecuación (II.7) supone que la función dependiente del tiempo a la entrada del reactor se distribuye igualmente hacia ambos lados, de modo que sólo la mitad del mismo ingresa al reactor por convección. Aprovechando la simetría del sistema se puede ver que el problema en todo el dominio, es equivalente a la mitad del problema en el eje positivo. Esta simplificación será válida cuanto mayor sea la convección, ya que para Pe bajos parte del trazador saldrá por la entrada del reactor mediante dispersión, en dirección contraria al fluido produciendo que la diferencia entre el tiempo de residencia del fluido y el tiempo medio del trazador no coincidan.

La CB según la Ecuación (II.8) se puede interpretar como que a la entrada del equipo ingresa nuevo trazador para tiempos mayores a cero bajo una función del tiempo, en  $X = 0$  éste difunde axialmente a una velocidad que dependerá de la naturaleza del reactor (cuantificado en Pe).

La CB Ecuación (II.9) implica que no existe dispersión a la entrada del reactor. Por otra parte, para el egreso en un sistema abierto, Ecuación (II.10), se acepta que a distancias suficientemente alejadas del punto de inyección del trazador el sistema no se ve perturbado. Con respecto a la CB Ecuación (II.11), implica que a la salida del reactor no existe dispersión.

### II.3 Soluciones matemáticas

#### II.3.a Sistema cerrado. Solución analítica:

Trabajando mediante el método de separación de variables con la Ecuación (II.1) y aplicando las CB Ecuaciones (II.8), con  $g(T) = 0$ , y (II.11), y la CI, Ecuación (II.6), con  $f(X) = q\delta(X - 0)$ . Recurriendo a una transformación exponencial [3]:

$$v(T, X) = C(T, X) e^{\frac{Pe}{4}T} e^{-\frac{Pe}{2}X} \quad (II.12)$$

La Ecuación (II.1) se simplifica a:

$$\frac{\partial v(T, X)}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 v(T, X)}{\partial X^2} \quad (II.13)$$

Con las siguientes CI y CB:

$$T = 0 \quad v(0, X) = q\delta(X - 0) e^{-\frac{Pe}{2}X} \quad (II.14)$$

$$X = 0 \text{ y } T > 0^+ \quad v(T, 0) - \frac{2}{Pe} \frac{\partial v(T, X)}{\partial X} \Big|_{X=0} = 0 \quad (II.15)$$

$$X=1 \quad v(T, 1) + \frac{2}{\text{Pe}} \left. \frac{\partial v(T, X)}{\partial X} \right|_{X=1} = 0 \quad (\text{II.16})$$

La Ecuación (II.13) con las CB (II.15) y (II.16) se encuentra habitualmente en problemas de conducción del calor [4], mezclado axial en reactores [5] y reactores electroquímicos [6, 7]. Siguiendo el procedimiento descrito por Bisang [3], la solución de la Ecuación (II.13) es dada por:

$$v(T, X) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \left[ \cos(\lambda_n X) + \frac{\text{Pe}}{2\lambda_n} \sin(\lambda_n X) \right] e^{-\frac{\lambda_n^2 T}{\text{Pe}}} \quad (\text{II.17})$$

donde  $\lambda_n$  son las raíces positivas en orden ascendente de la siguiente ecuación:

$$\text{tg}(\lambda_n) = \frac{\lambda_n \text{Pe}}{\lambda_n^2 - \frac{\text{Pe}^2}{4}} \quad (\text{II.18})$$

De acuerdo con Carslaw y Jaeger [4]  $B_n$  es dado por:

$$B_n = \frac{2\lambda_n^2}{\lambda_n^2 + \frac{\text{Pe}^2}{4} + \text{Pe}} \int_0^1 v(0, X) \left[ \cos(\lambda_n X) + \frac{\text{Pe}}{2\lambda_n} \sin(\lambda_n X) \right] dX \quad (\text{II.19})$$

Introduciendo la Ecuación (II.14) en la (II.19), integrando y reordenando:

$$B_n = \frac{2\lambda_n^2 q}{\lambda_n^2 + \frac{\text{Pe}^2}{4} + \text{Pe}} \quad (\text{II.20})$$

Combinando las Ecuaciones (II.12), (II.17) y (II.20), resulta:

$$C(T, X) = q e^{-\frac{\text{Pe}}{4} T} e^{\frac{\text{Pe}}{2} X} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\lambda_n^2}{\left( \lambda_n^2 + \frac{\text{Pe}^2}{4} + \text{Pe} \right)} \left[ \cos(\lambda_n X) + \frac{\text{Pe}}{2\lambda_n} \sin(\lambda_n X) \right] e^{-\frac{\lambda_n^2 T}{\text{Pe}}} \quad (\text{II.21})$$

Evaluando la Ecuación (II.21) en  $X = 1$ , la concentración a la salida para una

perturbación pulso en la corriente de entrada es dada por:

$$C(T,1) = qe^{\frac{Pe}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\lambda_n^2}{\left(\lambda_n^2 + \frac{Pe^2}{4} + Pe\right)} \left[ \cos(\lambda_n) + \frac{Pe}{2\lambda_n} \sin(\lambda_n) \right] e^{-\left(\frac{Pe^2+4\lambda_n^2}{4Pe}\right)T} \quad (II.22)$$

La masa total de trazador introducida en el sistema es:

$$\int_0^{\infty} C(T, 1) dT = q \quad (II.23)$$

La concentración normalizada de trazador a la salida del reactor, llamada curva  $E$  [8], es dada por:

$$E = \frac{C(T,1)}{\int_0^{\infty} C(T, 1) dT} \quad (II.24)$$

Introduciendo las Ecuaciones (II.22) y (II.23) dentro de la Ecuación (II.24), teniendo en cuenta la Ecuación (II.18), y reordenando resulta:

$$E = 2 e^{\frac{Pe}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_n^2 \cos(\lambda_n) \left(\lambda_n^2 + \frac{Pe^2}{4}\right)}{\left(\lambda_n^2 + \frac{Pe^2}{4} + Pe\right) \left(\lambda_n^2 - \frac{Pe^2}{4}\right)} e^{-\left(\frac{Pe^2+4\lambda_n^2}{4Pe}\right)T} \quad (II.25)$$

Yagi y Miyauchi [9] y Otake y col. [10] obtuvieron la Ecuación (II.25) asumiendo un escalón negativo en la concentración de entrada como condición inicial. Además, Yagi y Miyauchi encontraron la misma calculando la primera derivada de la concentración a la salida del equipo.

Para  $Pe \rightarrow 0$  los términos de orden mayores a uno en la sumatoria de la Ecuación (II.25) son cero, por lo que aplicando la regla de l'Hôpital-Bernoulli se obtiene:

$$E = e^{-T} \quad (II.26)$$

Válida para el comportamiento de mezcla perfecta en reactores químicos y electroquímicos.

**II.3.b Sistema cerrado. Solución numérica (Método implícito)**

Este método es incondicionalmente estable según indica la bibliografía [11]. Así, las derivadas primera y segunda están dadas por:

$$\left. \frac{\partial^2 C(T, X)}{\partial X^2} \right|_{T+\Delta T} = \frac{C(T + \Delta T, X + \Delta X) - 2C(T + \Delta T, X) + C(T + \Delta T, X - \Delta X)}{\Delta X^2} \quad (\text{II.27})$$

$$\left. \frac{\partial C(T, X)}{\partial X} \right|_{T+\Delta T} = \frac{C(T + \Delta T, X + \Delta X) - C(T + \Delta T, X - \Delta X)}{2\Delta X} \quad (\text{II.28})$$

$$\left. \frac{\partial C(T, X)}{\partial T} \right|_X = \frac{C(T + \Delta T, X) - C(T, X)}{\Delta T} \quad (\text{II.29})$$

Introduciendo las Ecuaciones (II.27) a (II.29) dentro de la Ecuación (II.1) y reordenando:

$$C(T, X) = -\chi_A C(T + \Delta T, X - \Delta X) + \chi_B C(T + \Delta T, X) + \chi_C C(T + \Delta T, X + \Delta X) \quad (\text{II.30})$$

Siendo:

$$\chi_A = \Delta T \left( \frac{1}{2\Delta X} + \frac{1}{\text{Pe}\Delta X^2} \right) \quad (\text{II.31})$$

$$\chi_B = \left( \frac{2\Delta T}{\text{Pe}\Delta X^2} + 1 \right) \quad (\text{II.32})$$

$$\chi_C = \Delta T \left( \frac{1}{2\Delta X} - \frac{1}{\text{Pe}\Delta X^2} \right) \quad (\text{II.33})$$

Válido para  $0 < T < \infty$  y  $0 < X < 1$ .

*II.3.b.1 CB Entrada*

Combinando la Ecuación (II.8) con  $g(T) = 0$  y (II.28) para  $T > 0$

$$C(T + \Delta T, X - \Delta X) = C(T + \Delta T, X + \Delta X) - 2\Delta X \text{Pe} C(T + \Delta T, X) \quad (\text{II.34})$$

Introduciendo la Ecuación (II.34) en la Ecuación (II.30) y evaluando en  $X = 0$ , es

$$C(T, 0) = (\chi_B + \chi_A 2\Delta X \text{Pe}) C(T + \Delta T, 0) + (\chi_C - \chi_A) C(T + \Delta T, \Delta X) \quad (\text{II.35})$$

*II.3.b.2 CB Salida*

Combinando las Ecuaciones (II.11) y (II.28), es

$$C(T + \Delta T, X + \Delta X) = C(T + \Delta T, X - \Delta X) \quad (\text{II.36})$$

Introduciendo la Ecuación (II.36) en la Ecuación (II.30) y evaluando en  $X = 1$ , resulta:

$$C(T, 1) = (\chi_C - \chi_A) C(T + \Delta T, 1 - \Delta X) + \chi_B C(T + \Delta T, 1) \quad (\text{II.37})$$

De igual forma, la función impulso se convierte:

$$C(0, 0) = q \quad \text{y} \quad C(0, X) = 0 \quad \text{para} \quad 0 < X \leq 1 \quad (\text{II.38})$$

El conjunto de Ecuaciones (II.30), (II.35) y (II.37) puede ser escrito como una matriz de la forma:

$$\begin{bmatrix} \chi_B + \chi_A 2\Delta X \text{Pe} & (\chi_C - \chi_A) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & -\chi_A & \chi_B & \chi_C & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (\chi_C - \chi_A) & \chi_B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{(T+\Delta T,0)} \\ \cdot \\ C_{(T+\Delta T,X)} \\ \cdot \\ C_{(T+\Delta T,1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{(T,0)} \\ \cdot \\ C_{(T,X)} \\ \cdot \\ C_{(T,1)} \end{bmatrix} \quad (\text{II.39})$$

El sistema de ecuaciones, (II.39), fue resuelto mediante el algoritmo de matrices tridiagonales [12]. Se utilizó en todos los casos un paso igual a  $5 \times 10^{-5}$  para la variable espacial y  $1 \times 10^{-4}$  para la variable temporal. Procesamientos adicionales se realizaron

con otros pasos con el fin de compatibilizar el error con el tiempo de cálculo.

**II.3.c Sistema cerrado (sin dispersión) – cerrado:**

Utilizando el método numérico anterior, con la Ecuación (II.1), y aplicando las CB (II.9) con  $g(T) = 0$  y (II.11) y la CI (II.6) con  $f(X) = q\delta(X - 0)$ . Asimismo, introduciendo la Ecuación (II.9), con  $g(T) = 0$ , en la Ecuación (II.30) y evaluando en  $X = 0$ , es:

$$C(T, 0) = \chi_B C(T + \Delta T, 0) + \chi_C C(T + \Delta T, \Delta X) \quad (II.40)$$

Mientras que el resto de las ecuaciones permanece igual, el conjunto de Ecuaciones (II.30), (II.37) y (II.40) puede ser escrito como una matriz de la forma:

$$\begin{bmatrix} \chi_B & \chi_C & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & -\chi_A & \chi_B & \chi_C & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (\chi_C - \chi_A) & \chi_B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{(T+\Delta T,0)} \\ \cdot \\ C_{(T+\Delta T,X)} \\ \cdot \\ C_{(T+\Delta T,1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{(T,0)} \\ \cdot \\ C_{(T,X)} \\ \cdot \\ C_{(T,1)} \end{bmatrix} \quad (II.41)$$

El sistema (II.41) fue discretizado igualmente al caso anterior, (II.3).

**II.3.d Sistema abierto infinito (abierto-abierto):**

Partiendo de la Ecuación (II.1) y considerando la CI Ecuación (II.6) con  $f(X) = 0$  y CB Ecuación (II.7) con  $g(T) = q\delta(T - 0)$  y (II.10), se arriba a (Apéndice II-A):

$$E = \sqrt{\frac{Pe}{4\pi T}} e^{-\left[\frac{Pe(1-T)^2}{4T}\right]} \quad (II.42)$$

La Ecuación (II.42) fue obtenida mediante una adaptación de un problema análogo de transferencia de calor por Levenspiel y Smith [13], aunque en el trabajo no se indica cuales son las condiciones de contorno e inicial que posibilitan la resolución de la misma.

**II.3.e Sistema abierto semi-infinito.**

*II.3.e.1 cerrado – abierto:*

Partiendo de (II.1) y considerando la CI, Ecuación (II.6), con  $f(X) = 0$  y CB (II.8) con  $g(T) = q\delta(T - 0)$  y (II.10), se arriba a:

$$E = \sqrt{\frac{\text{Pe}}{\pi T}} e^{-\left[\frac{\text{Pe}(1-T)^2}{4T}\right]} - \frac{\text{Pe}}{2} e^{\text{Pe}} \left[ \text{erfc} \left( \sqrt{\frac{\text{Pe}}{T}} \frac{1+T}{2} \right) \right] \quad (\text{II.43})$$

La Ecuación (II.43) fue obtenida por Zaisha y Jiayong [1], aunque en el trabajo no se indican cuales fueron las condiciones de contorno e inicial que posibilitan la resolución de la misma.

*II.3.e.2 cerrado (sin dispersión) – abierto:*

Resolviendo (II.1) pero ahora considerando la CI, Ecuación (II.6), con  $f(X) = 0$  y CB Ecuación (II.9) con  $g(T) = q\delta(T - 0)$  y (II.10), se arriba a:

$$E = \sqrt{\frac{\text{Pe}}{4\pi T^3}} e^{-\left[\frac{\text{Pe}(1-T)^2}{4T}\right]} \quad (\text{II.44})$$

La Ecuación (II.44) fue primeramente obtenida por Gibilaro [14] mediante un procedimiento diferente.

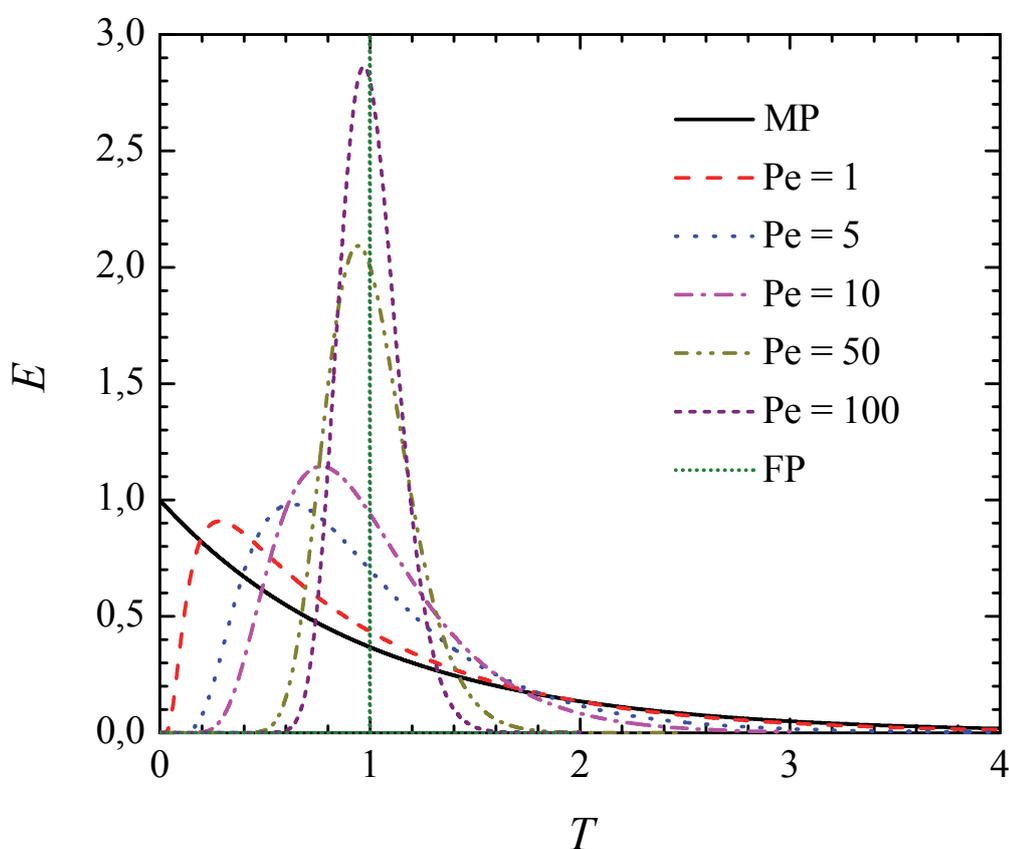
*II.3.e.3 abierto – cerrado:*

Trabajando nuevamente mediante el método de separación de variables y la transformación exponencial, con la Ecuación (II.1), y aplicando la CI, Ecuación (II.6) con  $f(X) = q\delta(X-0)$  y las CB Ecuación (II.9) con  $g(T) = 0$  y Ecuación (II.11), se arriba a:

$$E = e^{\frac{\text{Pe}}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_n \cos(\lambda_n)}{(\lambda_n + \cos(\lambda_n) \sin(\lambda_n))} e^{-\left\{\frac{\text{Pe}^2 + 4\lambda_n^2}{4\text{Pe}}\right\}T} \quad (\text{II.45})$$

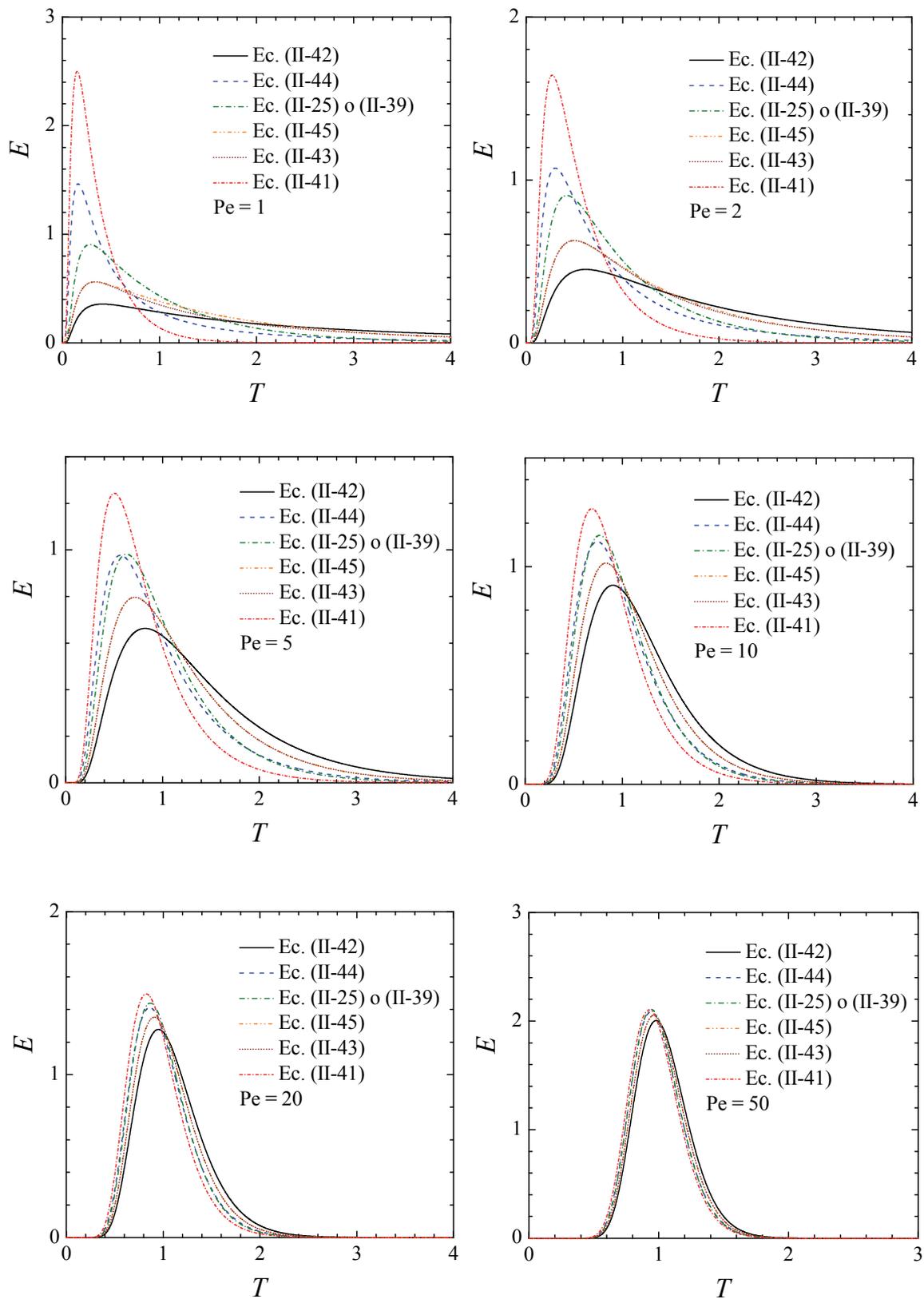
## II.4 Discusión

En la Figura II-2 se muestran curvas típicas de la distribución de tiempos de residencia adimensionales,  $E$ , en función del tiempo adimensional,  $T$ , para diferentes números de Peclet, resueltas con el MDA con CB cerradas (de Dankwerts), Ecuación (II.25) o (II.39). Se observa como para números de Pe bajos, el sistema se comporta como MP, mientras que para Pe altos, lo hace como si fuera FP.

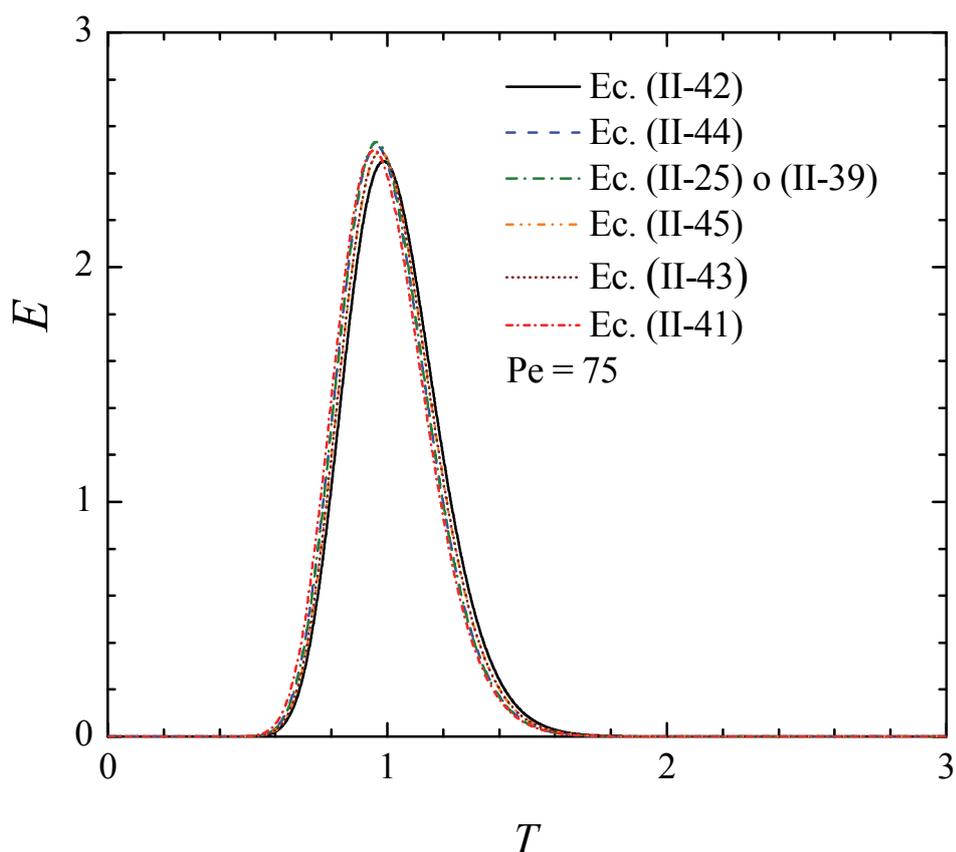


**Figura II-2.** Distribución de tiempos de residencia para diferentes Pe.

La Figura II-2 también muestra que el máximo de la respuesta se desplaza a  $T \rightarrow 1$  cuando el número de Pe aumenta.



**Figura II-3.a.** Curvas respuesta, para diferentes  $Pe$ , correspondientes a las distintas condiciones de contorno e inicial planteadas previamente.



**Figura II-3.b.** Curvas respuesta, para  $Pe = 75$ , correspondientes a las distintas condiciones de contorno e inicial planteadas previamente.

La Figura II-3 muestra la comparación entre la solución con condiciones de contorno de Danckwerts, Ecuación (II.25) o (II.39) con las restantes soluciones de la ecuación diferencial (II.1), con diferentes condiciones de borde: a) cerrado (sin dispersión)-cerrado, Ecuación (II.41), b) abierto-abierto, Ecuación (II.42), c) cerrado-abierto, Ecuación (II.43); d) cerrado (sin dispersión)-abierto, Ecuación (II.44); y e) abierto-cerrado, Ecuación (II.45), para distintos valores del número de Pe.

Con el fin de cuantificar las diferencias entre la solución con condiciones de Dankwers, respecto de las restantes soluciones, se utilizó una función error, Ecuación (II.46):

$$\psi = \int_0^{\infty} |E^{Dan} - E| dT \quad (II.46)$$

En la Tabla II-1 se muestran los resultados obtenidos para la solución que más se acerca a aquella con CB de Danckwerts, Ecuación (II.44). Teniendo en cuenta la Figura II-3 y la Tabla II-1, se concluye que para números de Peclet mayores a 10 la Ecuación (II.44) es la más apropiada para representar al modelo de dispersión con condiciones de Danckwerts con un error menor al 5 %. Para números de Peclet aún menores, por debajo de 10, ninguna de las ecuaciones es apropiada.

**Tabla II-1.** Error para distintos Pe, Ecuación (II.46).

Pe	$\psi$
1	0,35002
5	0,09581
10	0,04978
30	0,01649
50	0,00983
70	0,00700
80	0,00610

Para valores muy bajos,  $Pe < 5$ , las ecuaciones se alejan considerablemente de los resultados del modelo de dispersión con CB cerradas. Según este análisis, se concluye que para trabajar con números de Peclet menores a 10, conviene utilizar el modelo numérico, Ecuación (II.39), o la solución analítica de infinitos términos, Ecuación (II.25), ya que el uso de las restantes soluciones no da resultados comparables. A partir de la Figura II-3 puede concluirse que el modelo de dispersión, a los efectos prácticos, es independiente de las condiciones de borde usadas para números de Peclet mayores a 75.

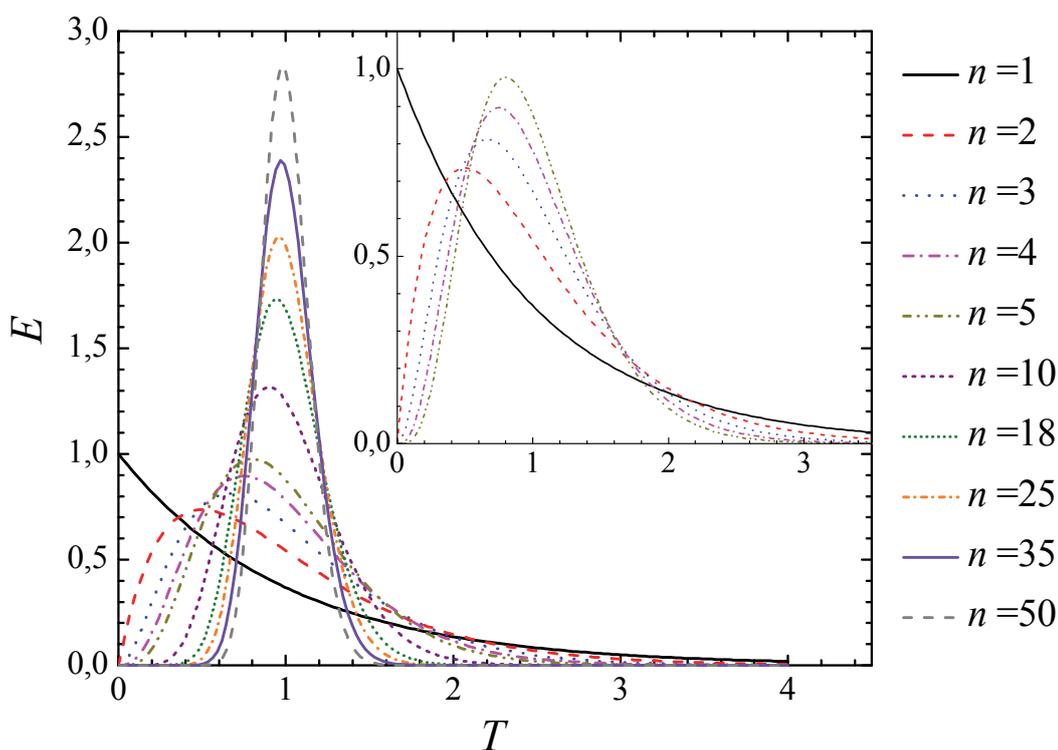
## II.5 Alternativa al MDA

Ninguno de los modelos planteados por la bibliografía ha logrado tener el éxito del MDA, principalmente debido a dos condiciones básicas: i) simplicidad y ii) generalidad. El MTS [15, 16], Ecuación (II.47), a pesar de su simplicidad no cumple con la condición de generalidad, ya que el número de tanques en serie sólo puede ser un

número natural y para comportamiento cercano a MP la variación del número de tanques genera curvas respuesta muy alejadas unas de otras, tal como se muestra en el inserto de la Figura II-4.

$$E = \frac{n(nT)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-nT} \quad (\text{II.47})$$

Los modelos combinados propuestos por numerosos autores, tales como los mostrados en el Capítulo I, son útiles cuando el equipo a evaluar no puede modificarse físicamente. Siempre que sea posible, se debe cambiar el equipo para que tenga una DTR aceptable, es decir: un sólo pico angosto.



**Figura II-4.** DTR obtenidas para el MTS con diferentes números de tanques.

## II.6 Limitaciones del modelo de dispersión

El MDA no es adecuado cuando se trabaja en flujo laminar con reactores cortos

o con pequeño espacio inter-electrodo y números de Reynolds bajos, debido a que existirá un perfil de velocidad pronunciado dentro del equipo, siendo éste el factor predominante de la dispersión [16]. En este caso, la curva  $E$  para una excitación pulso en un reactor electroquímico de placas paralelas en donde existe flujo laminar está dada por la siguiente expresión [16]:

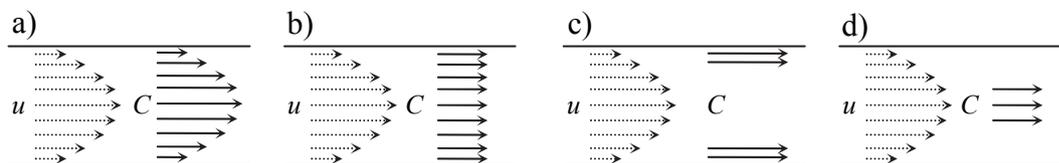
$$T \leq 2/3 \qquad E = 0 \qquad (II.48)$$

$$T > 2/3$$

$$\text{Entrada 1} \qquad E = \frac{1}{3T^2} \left( 1 - \frac{1}{3T} \right)^{-1/2} \qquad (II.49)$$

$$\text{Entrada 2} \qquad E = \frac{1}{3T} \left( 1 - \frac{1}{3T} \right)^{-1/2} \qquad (II.50)$$

Las condiciones de contorno utilizadas en la deducción se esquematizan en la Figura II-5. Para la Entrada 1, Figura II-5 a), en el punto de ingreso el trazador es inyectado proporcionalmente a la velocidad del fluido, es decir mayor trazador en el centro y menor cerca de los electrodos; para la Entrada 2, Figura II-5 b), el trazador se inyecta igualmente en la sección transversal de ingreso mientras que para ambas la detección es realizada promediando la sección transversal a la salida del equipo, como ocurre al utilizar un conductímetro [16].



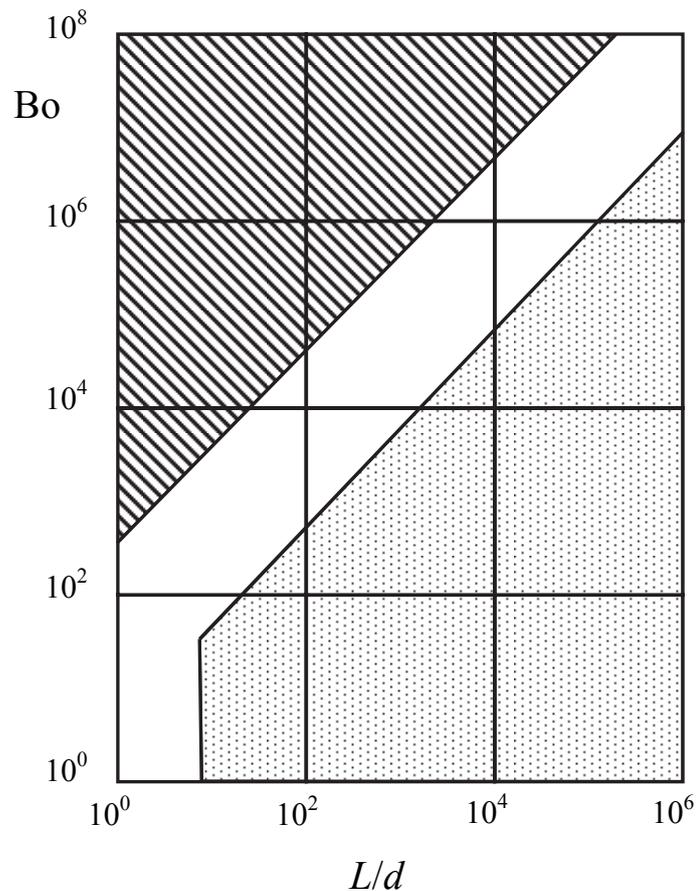
**Figura II-5.** Consideración de diferentes entradas. a) Entrada 1, b) Entrada 2, c) Entrada 3, d) Entrada 4.

El modelo se denomina “puramente convectivo”, se asume que la dispersión es nula, y la DTR es sólo dada por el perfil de velocidades. Wörner [17] ha extendido las

deducciones teóricas para relaciones de aspecto finitas en reactores de sección rectangular, aunque no se encuentran discrepancias muy apreciables para condiciones habituales de operación.

Las deducciones teóricas dan respuestas totalmente distintas para los diferentes tipos de ingreso y medición del trazador, las simulaciones numéricas dan resultados igualmente dispares cuando el pulso es instantáneo pero se distribuye en forma no uniforme a la entrada del equipo.

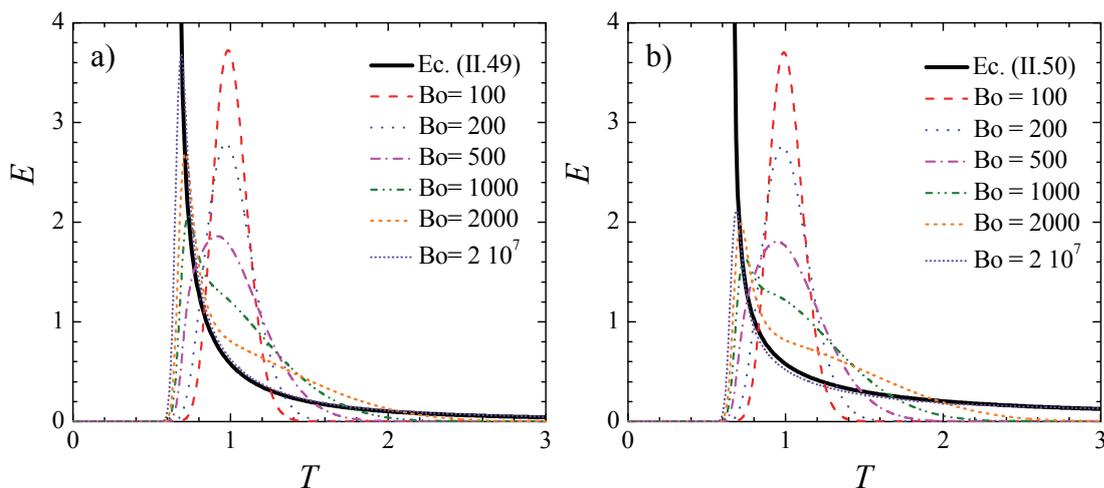
La Figura II-6 muestra las tres zonas existentes en equipos tubulares con perfiles de velocidad laminar desarrollados [16]. La región de puntos indica que es aplicable el modelo de dispersión, la de rayas el puramente convectivo, mientras que la zona blanca corresponde a la existencia de flujo intermedio y debe resolverse la ecuación de convección-difusión completa en estado no estacionario, Ecuación (II.51).



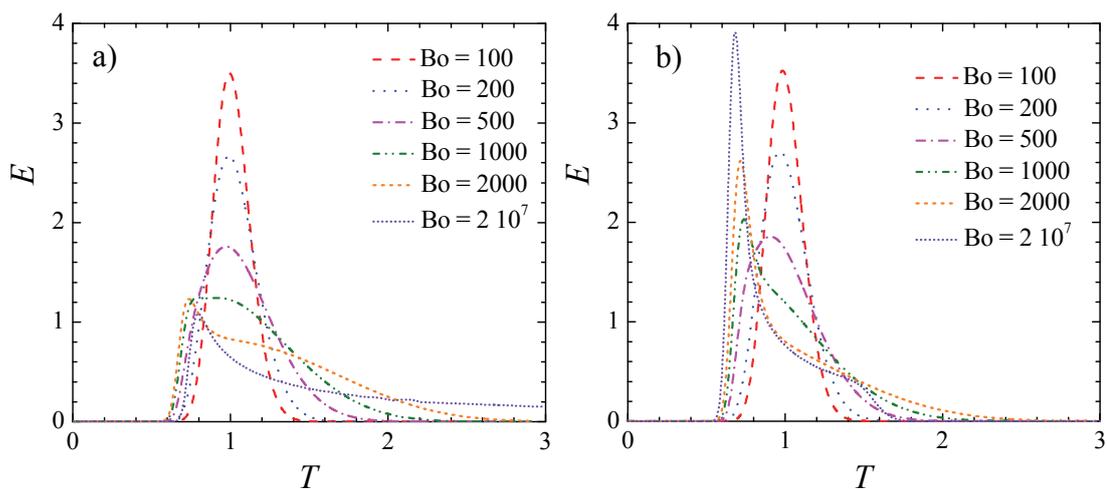
**Figura II-6.** Diferentes zonas de importancia industrial para flujo en un tubo en donde existe régimen laminar.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) - u_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{II.51})$$

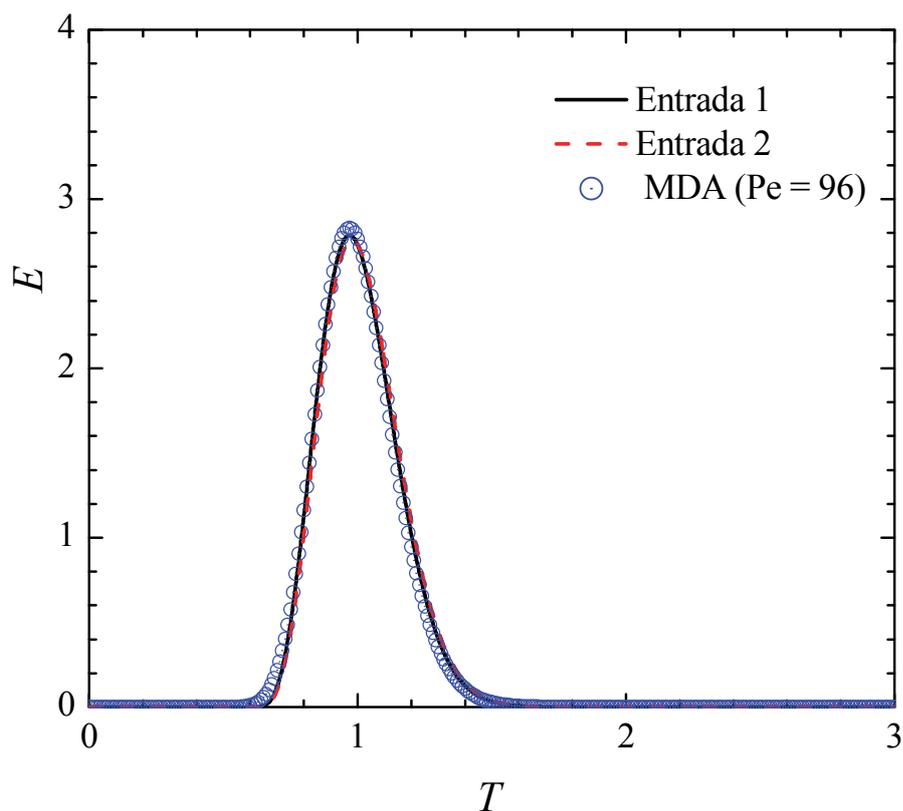
Se procedió a la simulación numérica de la DTR en un canal rectangular con relación de aspecto,  $h/W \rightarrow$  cero, considerándose régimen laminar totalmente desarrollado, para varios números de Bo, similarmente a lo realizado por Steffani y Platzer [18] en flujo en tubos. La Ecuación (II.51) fue discretizada a partir de dos técnicas, el término derecho mediante el método de los volúmenes finitos y el izquierdo con el método de Runge-Kutta para problemas de variaciones abruptas, por lo que se generó un sistema de  $n_x \cdot n_y$  EDO que fueron resueltas en todo el dominio temporal. Las Figuras II-7 y II-8 muestran los resultados para las Entradas 1, 2. Entrada 3, Figura II-5 c), que implica que el trazador se distribuye sobre los electrodos o Entrada 4, Figura II-5 d), sobre la zona de mayores velocidades, siendo la relación de aspecto,  $L/h = 100$ . Cabe aclarar que para las situaciones mostradas en la Figura II-8 no existen soluciones analíticas para el modelo puramente convectivo.



**Fig II-7.** Simulaciones numéricas de la DTR para flujo totalmente desarrollado en régimen laminar entre dos placas. a) Entrada 1, b) Entrada 2.



**Figura II-8.** Simulaciones numéricas de la DTR para flujo totalmente desarrollado en régimen laminar entre dos placas. a) Entrada 3, b) Entrada 4.



**Figura II-9.** Simulaciones numéricas de la DTR para flujo laminar totalmente desarrollado entre dos placas. Curva negra continua: Entrada 1, Curva roja a trazos: Entrada 2,  $Bo = 200$ . Puntos: MDA,  $Pe = 96$ .

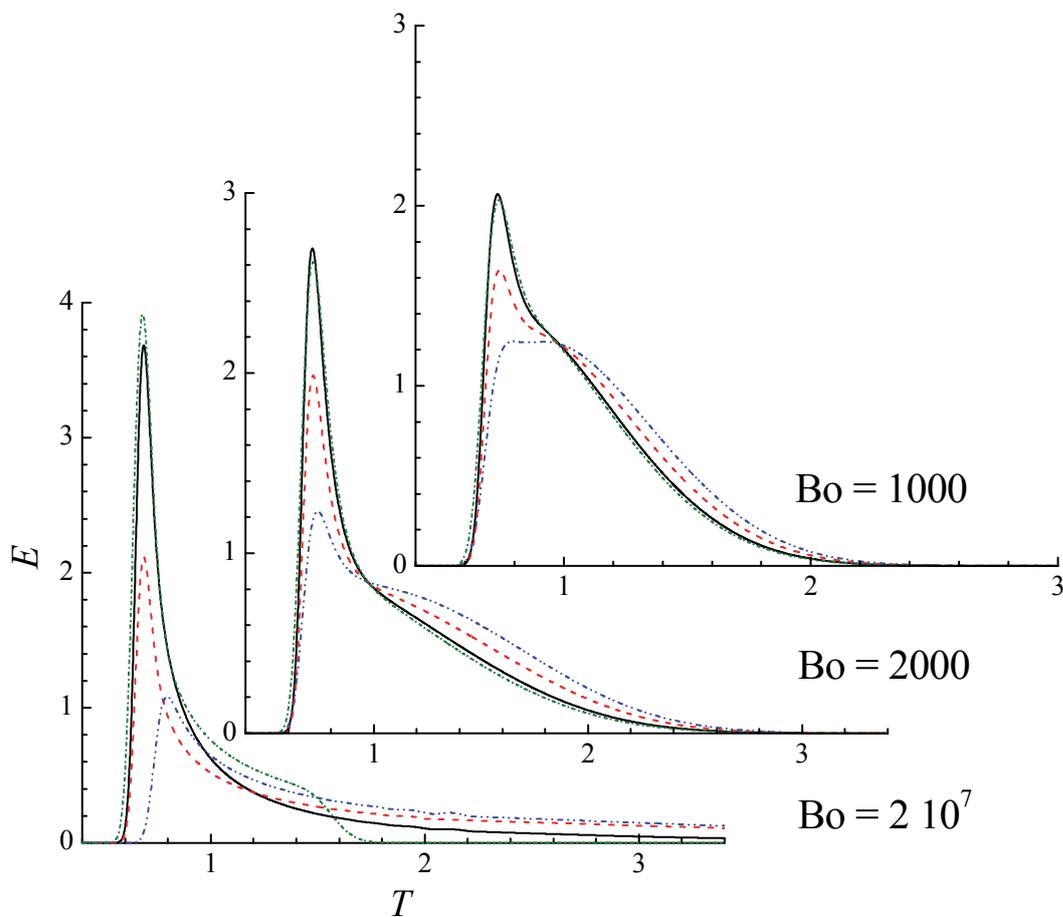
En la Figura II-9, se puede ver que cuando el número de  $Bo < 300$ , la DTR tiene

la forma dada por el MDA y el número de Peclet puede ser calculado por la expresión de Taylor, Ecuación (II.52).

$$Bo = Pe \frac{h}{L} = \frac{192D}{uh} \quad (II.52)$$

A medida que aumenta el número de Bo, las curvas entran en el régimen intermedio mostrado en la Figura II-6, finalmente para Bo muy grandes se acerca a la solución analítica, Ecuaciones (II.49) y (II.50).

La Figura II-10 muestra una comparación de diferentes entradas de trazador para un mismo número de Bo. Se puede ver que distintas entradas dan diferentes respuestas



**Figura II-10.** Simulaciones numéricas de la DTR para flujo laminar totalmente desarrollado entre dos placas. Curva negra continua: Entrada 1. Curva roja a trazos: Entrada 2, Curva azul punteada: Entrada 3. Curva verde con puntos y rayas: Entrada 4.

para un mismo equipo y sustancia (mismas propiedades físicas) utilizada como trazador. Las condiciones de simulación son las típicas encontradas en la práctica industrial.

## II.7 Conclusiones

- ✓ De todas las soluciones del MDA, la única que reproduce el modelo de mezcla perfecta es la que involucra condiciones de borde cerradas.
- ✓ Para números de Peclet mayores a 10, la solución del MDA con condiciones de borde cerradas, Ecuación (II.25) o (II.39) da el mismo resultado que la solución con CB cerrada (sin dispersión) - abierta, Ecuación (II.44). Mientras que para números de Peclet mayores a 75 todas las soluciones del MDA deducidas dan aproximadamente el mismo resultado.
- ✓ Al existir un perfil de velocidades marcado, como en el caso de flujo laminar, la medición de DTR será una función de la forma de inyección del trazador, por lo que el método estímulo-respuesta puede no dar información del desempeño del equipo. Es por ello que, en este tipo de sistemas, la caracterización hidrodinámica debe hacerse con herramientas que permitan una medición experimental exhaustiva.
- ✓ La solución analítica de los problemas planteados complementada con simulaciones numéricas es de gran importancia para corroborar las hipótesis realizadas. Asimismo, como se verá en capítulos posteriores, permite un tratamiento más enriquecedor de los resultados experimentales.

## II.8 Apéndice II-A: Deducción de los modelos matemáticos

### II.8-A.1 Sistema abierto-abierto

Utilizando la transformación exponencial, Ecuación (II.12), se arriba a (II.13)

Reordenando:

$$T = 0 \quad v(0, X) = 0 \quad (\text{II.A.1})$$

$$X = 0 \quad q\delta(T-0)e^{\frac{PeT}{4}} = -\frac{1}{Pe} \frac{\partial v}{\partial X} \Big|_{X=0} \quad (\text{II.A.2})$$

$$X = 1 \quad v(T, \infty) = 0 \quad (\text{II.A.3})$$

Observando la Ecuación (II.A.2) se arriba a:  $\delta(T-0)e^{PeT/4} = \delta(T-0)e^{Pe0/4} = \delta(T-0)$ , es decir que  $T$  debe ser 0 sino, el producto es idénticamente cero. Más aún  $T$  debe ser 0, porque el pulso en  $X = 0$  se inyecta al inicio del experimento. Por lo que la interpretación física del conjunto de Ecuaciones (II.A.1), (II.A.2) y (II.A.3) es que a tiempo cero se inyecta un pulso de trazador en  $X = 0$  el cual difunde por igual hacia ambos lados del eje  $X$ . Teniendo como límite el infinito.

Aplicando la transformada de Laplace a la Ecuación (II.13), se obtiene:

$$\frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial X^2} - s Pe \bar{v}(s, X) = 0 \quad (\text{II.A.4})$$

y sabiendo que :

$$\ell \left[ \delta(T-0)e^{\frac{Pe}{4}(T-0)} \right] = 1 \quad (\text{II.A.5})$$

$$X = 0 \quad q = -\frac{1}{Pe} \frac{\partial \bar{v}(s, X)}{\partial X} \Big|_{X=0} \quad (\text{II.A.6})$$

$$X=1 \quad \bar{v}(s, \infty) = 0 \quad (\text{II.A.7})$$

Resolviendo la Ecuación (II.A.4):  $\bar{v}(s, X) = Ae^{r_1 X} + Be^{-r_1 X}$  con  $r_1 = \sqrt{s \text{Pe}}$ ; aplicando

(II.A.7) es:  $A = 0$ . Teniendo en cuenta a la Ecuación (II.A.6):  $B = q\sqrt{\frac{\text{Pe}}{s}}$  por lo que:

$$\bar{v}(s, X) = q\sqrt{\frac{\text{Pe}}{s}} e^{-\sqrt{s \text{Pe}} X} \quad (\text{II.A.8})$$

A la salida del reactor ( $X = 1$ ),  $\bar{v}(s, 1) = q\sqrt{\frac{\text{Pe}}{s}} e^{-\sqrt{s \text{Pe}}}$  (II.A.9)

Antitransformando (II.A.9) [19]:

$$v(T, 1) = q\sqrt{\frac{\text{Pe}}{\pi T}} e^{-\left(\frac{\text{Pe}}{4T}\right)} \text{ o } C(T, 1) = q\sqrt{\frac{\text{Pe}}{\pi T}} e^{-\frac{\text{Pe}(1-T)^2}{4T}} \quad (\text{II.A.10})$$

$$\int_0^\infty C_{(T)} dT = q\sqrt{\frac{\text{Pe}}{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-\left[\frac{\text{Pe}(1-T)^2}{4T}\right]}}{\sqrt{T}} dT = 2q \quad (\text{II.A.11})$$

Recordando que:  $E = \frac{C_{(T)}}{\int_0^\infty C_{(T)} dT} = \sqrt{\frac{\text{Pe}}{4\pi T}} e^{-\left[\frac{\text{Pe}(1-T)^2}{4T}\right]}$  (II.A.12)

La Ecuación (II.A.12) corresponde a (II.42)

### II.8-A.2 Cerrado – abierto

Aplicando la transformación exponencial, se llega a:

$$T=0 \quad v(0, X) = 0 \quad (\text{II.A.13})$$

$$X=0 \quad q\delta(T-0)e^{\frac{\text{Pe}T}{4}} = -\frac{1}{\text{Pe}} \left. \frac{\partial v}{\partial X} \right|_{X=0} + \frac{v(T, 0)}{2} \quad (\text{II.A.14})$$

$$X=1 \quad v(T, \infty) = 0 \quad (\text{II.A.15})$$

Observando la Ecuación (II.A.14), es:

$$q = -\frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial v}{\partial X} \Big|_{X=0} + \frac{v(T,0)}{2}$$

Como anteriormente, aplicando la Transformada de Laplace y resolviendo, se llega a:

$$A = 0; B = \frac{q}{1 + \sqrt{\frac{\text{Pe}}{s}}}$$

A la salida del reactor ( $X = 1$ ),  $\bar{v}(s,1) = \frac{q\sqrt{\text{Pe}}}{\sqrt{\text{Pe} + \sqrt{s}}} e^{-\sqrt{s}\text{Pe}}$  (II.A.16)

Antitransformando (II.A.16) [19] y reemplazando por la transformación exponencial, se arriba a la Ecuación (II.43).

### II.8-A.3 Cerrado (sin dispersión) – abierto

Usando los mismos pasos previos, se llega a:

$T = 0$   $v(0, X) = 0$  (II.A.17)

$X = 0$   $v(T, 0) = q\delta(T - 0)e^{\frac{\text{Pe}(T-0)}{4}}$  (II.A.18)

$X \rightarrow \infty$   $v(T, \infty) = 0$  (II.A.19)

Aplicando la transformada de Laplace:

$X = 0$   $v(s, 0) = q$  (II.A.20)

$X \rightarrow \infty$   $v(s, \infty) = 0$  (II.A.21)

Se encuentra:  $\bar{v}(s, X) = Ae^{r_1 X} + Be^{-r_1 X}$  con  $r_1 = \sqrt{s\text{Pe}}$ ; aplicando (II.A.21) es:  $A = 0$ .

Usando (II.A.20) se llega a:  $B = q$  por lo que:

$$\bar{v}(s, X) = qe^{-\sqrt{s\text{Pe}}X} \quad (\text{II.A.22})$$

A la salida del reactor ( $X = 1$ ),  $\bar{v}(s, 1) = qe^{-\sqrt{s\text{Pe}}}$  (II.A.23)

Antitransformando (II.A.23) [19]:

$$v(T, 1) = q\sqrt{\frac{\text{Pe}}{4\pi T^3}} e^{-\left(\frac{\text{Pe}}{4T}\right)} \text{ o } C(T, 1) = q\sqrt{\frac{\text{Pe}}{4\pi T^3}} e^{-\frac{\text{Pe}(1-T)^2}{4T}} \quad (\text{II.A.24})$$

$$\int_0^\infty C_{(T)} dT = q\sqrt{\frac{\text{Pe}}{4\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-\left[\frac{\text{Pe}(1-T)^2}{4T}\right]}}{\sqrt{T^3}} dT = q \quad (\text{II.A.25})$$

Reordenando: 
$$E = \frac{C_{(T)}}{\int_0^\infty C_{(T)} dT} = \sqrt{\frac{\text{Pe}}{4\pi T^3}} e^{-\left[\frac{\text{Pe}(1-T)^2}{4T}\right]} \quad (\text{II.A.26})$$

Que corresponde con la Ecuación (II.44).

#### II.8-A.4 Abierto – cerrado

$T = 0$  
$$v(0, X) = q\delta(X - 0) e^{-\frac{\text{Pe}}{2}X} \quad (\text{II.A.27})$$

$X = 0$  y  $T > 0^+$  
$$\left. \frac{\partial v(T, X)}{\partial X} \right|_{X=0} = 0 \quad (\text{II.A.28})$$

$X = 1$  
$$v(T, 1) + \frac{2}{\text{Pe}} \left. \frac{\partial v(T, X)}{\partial X} \right|_{X=1} = 0 \quad (\text{II.A.29})$$

Realizando un procedimiento similar al del reactor cerrado, se llega a la siguiente solución general,

$$v(T, X) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos(\lambda_n X) e^{-\frac{\lambda_n^2 T}{\text{Pe}}} \quad (\text{II.A.30})$$

donde  $\lambda_n$  son las raíces positivas en orden ascendente de la siguiente Ecuación:

$$\operatorname{tg}(\lambda_n) = \frac{\operatorname{Pe}}{2\lambda_n} \quad (\text{II.A.31})$$

Reemplazando en la CI

$$B_n = \frac{1}{\int_0^1 \cos(\lambda_n X)^2 dX} \int_0^1 v(0, X) \cos(\lambda_n X) dX \quad (\text{II.A.32})$$

Resolviendo, resulta:

$$E = e^{\frac{\operatorname{Pe}}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_n \cos(\lambda_n)}{(\lambda_n + \cos(\lambda_n) \sin(\lambda_n))} e^{-\left(\frac{\operatorname{Pe}^2 + 4\lambda_n^2}{4\operatorname{Pe}}\right) T} \quad (\text{II.A.33})$$

Que corresponde a la Ecuación (II.45).

## II.9 Apéndice II-B: Programas computacionales utilizados

### II.9-B.1 Solución del MDA con diferentes CB y CI

```

-----
clc, clear all, close all
%% Este programa resuelve la ecuacion diferencial del modelo de dis-
persión
% en forma analítica, compara con modelo numérico y las restantes so-
luciones
%%
tic %mediccion de tiempo de programa
format long % muestro resultados con mayor numero de cifras significa-
tivas
delta=0.00125;%0.0001; % paso temporal
PE=[1 2 5 10 20 50 75]; % diferentes números de Peclet
disp('PE'), disp(PE) % muestro el vector Peclet
longitud=length(PE);
%pidos memoria para ahorrar tiempo de calculo
erranalvsET=zeros(longitud,1); erranalvsET3=zeros(longitud,1); erra-
nalvsnum=zeros(longitud,1); erranalvsnumAC=zeros(longitud,1);
%matlabpool open
for h=1:longitud
    Pe=PE(h);
    %% Defino el vector T adimensional, el cual dependerá de Pe, debi-
do a
    % la presencia de solución ruidosa
    if Pe < 4
        T=delta:delta:8; %vector tiempo adimensional
    elseif Pe < 10
        T=delta:delta:6; %vector tiempo adimensional
    elseif Pe < 30
        T=delta:delta:4;
    else
        T=delta:delta:3;
    end

    [C] = ecuacionII25(Pe,T); % función serie infinita
    [C1] = ecuacionII45(Pe,T); % función serie infinita AC
    [E]= ecuacionII39(Pe,T); %función del modelo numérico
    [ECsindispC]=numericoCsindispC(Pe,T);
    [EAC]=numericoAC(Pe,T);
    [ET] = ecuacionT(T,Pe); %función de la ec analítica de T
    [ET3] = ecuacionT3(T,Pe); %función de la ec analítica de T3
    [funcionerror]=funcion_error(T,Pe);
    %% Evaluo la integral del valor absoluto de la diferencia (ERR)
    erranalvsET(h) = trapz(T,abs(ET-C)); %
    erranalvsET3(h) = trapz(T,abs(ET3-C)); %
    erranalvsnum(h) = trapz(T,abs(E-C)); %
    erranalvsnumAC(h) = trapz(T,abs(EAC-C)); %

    %% grafica comparativa para cada Pe
    Figure, plot(T,C, '.r',T,C1, '.k', T,ET, 'g', T,ET3, 'k', T, E, 'm', T,
EAC, '.b',T, ECsindispC, '.g', T, funcionerror), axis([0 4 0 3])
end
%% Muestro resultados en pantalla

```

```

disp ('err T vs serie'), disp(erranalvsET)
disp ('err T3 vs serie'), disp(erranalvsET3)
disp ('err analítico vs numerico'), disp(erranalvsnum)
disp ('err analítico vs numericoAC'), disp(erranalvsnumAC)
toc %medicion de tiempo de programa

```

----- función ecuación II-25-----

```

function [C] = ecuacionII25(Pe,T)
%SERIEINFINITA resuelve el modelo de dispersión para un dado Pe
n=300; %número de autovalores
paso=0.001; %paso definido para encontrar los autovalores
x=0.001:paso:n*pi; %vector x para encontrar los autovalores
tolnewton = 1.e-13; %tolerancia para encontrar el autovalor por el me-
todo de newton-raphson
y= ecuacionII18(x,Pe); % Funcion Ecuación 15
XX=zeros(2*n+1,1);
%Obtengo un vector que contiene los ceros de la ec. 15 (los autovalo-
res) y
%cuando la funcion pasa de mas inf a menos inf (esto no es de interes,
pero
%luego se eliminara)
a=0; %contador
for i=2:length(x)
    if sign(y(i)) ~= sign(y(i-1)) % busco cuando el vector cambia de
signo
        a = a+1;
        XX(a)=x(i);
    else
    end
end
%% ahora separo los autovalores de los q no lo son (cuando la funcin
pasa..
%.. de +inf a -inf)
X=zeros(n,1); Xmas=zeros(n,1); Xmenos=zeros(n,1); %reservo memoria
paso2=paso;
b=0; %nuevo contador
for j=2:2:a % va de 2 en 2 para extraer sólo los autovalores
    b=1+b;
    Xmas(b) = XX(j)+ paso2; %valores por encima de cero
    Xmenos(b) = XX(j)- paso2; %valores por debajo de cero
    newx(:,b) = Xmenos(b):paso2/5:Xmas(b); % refino el intervalo
    Y(:,b)= ecuacionII18(newx(:,b),Pe); %evaluo en la ec. 15 con la
nueva refinación
end

for m=1:n
    for i=2:length(newx(:,1))
        if sign(Y(i,m)) ~= sign(Y(i-1,m)) % busco cuando el vector
cambia de signo
            X(m)=newx(i-1,m); %genero un nuevo vector con autovalores
        else
        end
    end
    dif = 1;
    while (abs(dif) > tolnewton) %aplico newton-raphson
        dif = - ecuacionII18(X(m),Pe)/fp(X(m),Pe); %refino con NR
        X(m) = X(m) + dif;
    end
end
lambda=X; % renombro el vector autovalores

```

```

%% Ahora resuelvo la serie infinita
% obtencion de la concentraciónn normalizada adimensional (Ec 22)
suma = zeros(size(T)); %reservo memoria para aumentar velocidad
for i=1:length(lambda)
    coef = 2*lambda(i)^2/(lambda(i)^2+(Pe^2)/4+Pe);
    suma = suma + coef*(cos(lambda(i)) +
Pe/2/lambda(i)*sin(lambda(i))).*exp(-(4*lambda(i)^2+Pe^2)/(Pe*4)*T);
end
C=exp(Pe/2)*suma;

```

End

----- función ecuación II-45-----

```

function [C] = ecuacionII45(Pe,T)
%SERIEINFINITA resuelve el modelo de dispersion para un dado Pe
n=300; %número de autovalores de la ec. 22
paso=0.001; %paso definido para encontrar los autovalores
x=0.001:paso:n*pi; %vector x para encontrar los autovalores
tolnewton = 1.e-13; %tolerancia para encontrar el autovalor por el me-
todo de nweton-raphson
y= ecuacionIIa31(x,Pe); % Funcion Ecuación 15
XX=zeros(2*n+1,1);

%Obtengo un vector que contiene los ceros de la ec. 15 (los autovalo-
res) y
%cuando la funcion pasa de mas inf a menos inf (esto no es de interes,
pero
%luego se eliminara)
a=0; %contador
for i=2:length(x)
    if sign(y(i)) ~= sign(y(i-1)) % busco cuando el vector cambia de
signo
        a = a+1;
        XX(a)=x(i);
    else
    end
end
%% ahora separo los autovalores de los q no lo son (cuando la funcin
pasa..
%.. de +inf a -inf)
X=zeros(n,1); Xmas=zeros(n,1); Xmenos=zeros(n,1); %reservo memoria
paso2=paso;
b=0; %nuevo contador
for j=2:2:a % va de 2 en 2 para extraer sólo los autovalores
    b=1+b;
    Xmas(b) = XX(j)+ paso2; %valores por encima de cero
    Xmenos(b) = XX(j)- paso2; %valores por debajo de cero
    newx(:,b) = Xmenos(b):paso2/5:Xmas(b); % refino el intervalo
    Y(:,b)= ecuacionIIa31(newx(:,b),Pe); %evaluo en la ec. 15 con la
nueva refinación
end

for m=1:n
    for i=2:length(newx(:,1))
        if sign(Y(i,m)) ~= sign(Y(i-1,m)) % busco cuando el vector
cambia de signo
            X(m)=newx(i-1,m); %genero un nuevo vector con autovalores
        else
        end
    end
end

```

```

    dif = 1;
    while (abs(dif) > tolnewton) %aplico newton-raphson
        dif = - ecuacionIIa31(X(m),Pe)/fpAC(X(m),Pe); %refino con NR
        X(m) = X(m) + dif;
    end
end
lambda=X; % renombro el vector autovalores
%% Ahora resuelvo la serie infinita
% obtencion de la concentraciónn normalizada adimensional (Ec 22)
suma = zeros(size(T)); %reservo memoria para aumentar velocidad
for i=1:length(lambda)
    coef = lambda(i)/(cos(lambda(i))*sin(lambda(i))+lambda(i));
    suma = suma + coef*(cos(lambda(i))).*exp(-
(4*lambda(i)^2+Pe^2)/(Pe*4)*T);
end
C=exp(Pe/2)*suma;

```

end

----- Función ecuación II-18-----

```

function y = ecuacionIII18(x,Pe)
% Evalua la función que relaciona los autovalores
y = tan(x) - (Pe*x)./(x.^2-Pe^2/4);
end

```

----- Función fp-----

```

function y = fp(x,Pe)
%evalúa la función derivada de II-18(función que relaciona los auto-
valores)
%para ser usado en newton-raphson
y = 1./(cos(x).^2) ...
    - Pe ./ (x.^2-Pe^2/4) ...
    + Pe ./ (x.^2 - Pe^2/4).^2 .* (2*x.^2);
end

```

----- Función ecuación II-A-31-----

```

function y = ecuacionIIa31(x,Pe)
% Evalua la función que relaciona los autovalores (Ec. II-a-31)
y = tan(x) - Pe./(2*x);
end

```

----- Función fpAC-----

```

function y = fpAC(x,Pe)
%evalua la función derivada de II-A31 (funcion que relaciona los auto-
valores)
%para ser usado en newton-raphson
y = 1./(cos(x).^2) ...
    + (Pe/2)./(x.^2);
end

```

----- Función ecuación II-39 -----

```

function D = ecuacionII39(Pe,tiempoad)
%%Este programa resuelve el modelo de dispersion por el metodo impli-
cito
% Ecuacion II-39

%% cargo los principales parametros
k=(max(tiempoad)-min(tiempoad))/(length(tiempoad)-1); % paso temporal
longitudad = 1;
h=k/2; % paso longitudinal

```

```

a=longitudad/h;
b=max(tiempoad)/k;
co=1; % cantidad de trazador inyectado

A=(1+2*k/Pe/(h^2)); %alfa
B=(k/2/h-k/Pe/(h^2)); %beta
Z=(k/2/h+k/Pe/(h^2)); %gama
%% Cargo la matriz del sistema (Ec. 33)
C = zeros(a+1,1); % inicializo matriz para aumentar velocidad

Z1=ones(a+1,1)*Z; %genera una matriz de a*1 elementos en de valores
gama
A1=ones(a+1,1)*A; %genera una matriz de a*1 elementos en de valores
alfa
B1=ones(a+1,1)*B; %genera una matriz de a*1 elementos en de valores
beta
M=spdiags([-Z1 A1 B1], -1:1, a+1, a+1); %genera matriz tridiagonal de
a*a
% reemplazo los valores de la matriz q no se repiten
M(1,1)=(A+Z*2*h*Pe); %M(avanza hacia abajo, avanza hacia la derecha)
M(1,2)=(B-Z); %M(avanza hacia abajo, avanza hacia la derecha)
M(a+1,a)=(B-Z);
M(a+1,a+1)=A;
%% Cargo el vector de concentraciones inicial para el tiempo=0
C(1,1)=co; % PULSO INICIAL
%% Resuelvo el problema para cada intervalo de tiempo
RTD=zeros(b,1); %pido memoria para aumentar velocidad
RTD(1)=0; % la concentracion en y=1 vale cero
for j = 2:b+1
    Vr = C; % Vr = vector de concentracion (C=f(y))a un tiempo dado
    C=M\Vr; % este comando obtiene el vector concentracion
(C(t+deltat)) a un tiempo posterior
    RTD(j)=C(a+1); %guardo la concentracion a la salida para cada
tiempo
end
%% Calculo los parametros necesarios para normalizar
integral=k*sum(RTD); %calculo la integral de C(t,1)
E=(RTD/integral);%paso todo a Ead
% extraemos el vector que no parte desde T=cero
timevalid=1:length(tiempoad);
corrimiento=(length(E)-length(tiempoad)):length(E)-1;
D(timevalid')=E(corrimiento');
end

```

-----Función ecuación II-41-----

```

function D = numericoCsindispC(Pe,tiempoad)
%% cargo los principales parametros
k=(max(tiempoad)-min(tiempoad))/(length(tiempoad)-1);
longitudad = 1;
h=k; %h = paso longitudinal
a=longitudad/h;
b=max(tiempoad)/k;
co=1;

A=(1+2*k/Pe/(h^2)); %alfa
B=(k/2/h-k/Pe/(h^2)); %beta
Z=(k/2/h+k/Pe/(h^2)); %gama
%% REsuelvo la primer matriz
C = zeros(b+1,a+1); % inicializo matriz para aumentar velocidad
%matriz del sistema lineal

```

```
Z1=ones(a+1,1)*Z; %genera una matriz de a*1 elementos en de valores
gama
A1=ones(a+1,1)*A; %genera una matriz de a*1 elementos en de valores
alfa
B1=ones(a+1,1)*B; %genera una matriz de a*1 elementos en de valores
beta
M=spdiags([-Z1 A1 B1], -1:1, a+1, a+1); %genera matriz tridiagonal de
a*a
% reemplazo los valores de la matriz q no se repiten
M(1,1)=A; %M(avanza hacia abajo, avanza hacia la derecha)
M(1,2)=(B); %M(avanza hacia abajo, avanza hacia la derecha)
M(a+1,a)=(B-Z);
M(a+1,a+1)=A;
%% Cargo el vector de concentraciones inicial para el tiempo=0
C(1,1)=co; % PULSO INICIAL
%% Resuelvo el resto del programa
for j = 2:b+1
    Vr = C(j-1,:); % Vr= vector de concentracion a un tiempo dado
    C(j,:)=M\Vr; % este comando obtiene ek vector concentracion a un
tiempo posterior
end
%% Calculo los parametros necesarios para normalizar
%calculo la integral de la ultima columna
integral=k*sum(C(:,a+1));
%paso todo a Ead
E=(C(:,a+1)/integral)';
% extraemos el vector que no parte desde cero
timevalid=1:length(tiempoad);
corrimiento=(length(E)-length(tiempoad)):length(E)-1;
D(timevalid)=E(corrimiento);
end
```

-----Función ecuación II-42-----

```
function [E] = ecuacionT(t,Pe)
%funcion ECUACION50 Coloco la funcion de T para obtener E
%E= vector de resultados %t vector de tiempos %Pe = numero de pecllet
E=((sqrt(Pe)./sqrt(4*3.1415*t)).*exp((-Pe*(1-t).^2./(4*t)))); % ecua-
cion de T
End
```

-----Función ecuación II-43-----

```
function [E] = funcion_error(T,Pe)
E=sqrt(Pe./(pi*T)).*exp(-Pe*(1-T).^2./(4*T))-
Pe/2*exp(Pe)*(erfc(sqrt(Pe./T).*(1+T)/2));
end
```

-----Función ecuación II-44-----

```
function [E] = ecuacionT3(t,Pe)
E=((sqrt(Pe)./sqrt(4*3.1415*t.^3)).*exp((-Pe*(1-t).^2./(4*t)))); %
ecuacion de T3
end
```

-----Función ecuación II-45 numérica-----

```
function D = numericoAC(Pe,tiempoad)
%%Este programa resuelve el modelo de dispersion por el metodo impli-
cito
% Ecuacion II-45
%% cargo los principales parametros
k=(max(tiempoad)-min(tiempoad))/(length(tiempoad)-1); % paso temporal
longitudad = 1;
```

```

h=k/2; % paso longitudinal
a=longitudad/h;
b=max(tiempoad)/k;
co=1; % cantidad de trazador inyectado

A=(1+2*k/Pe/(h^2)); %alfa
B=(k/2/h-k/Pe/(h^2)); %beta
Z=(k/2/h+k/Pe/(h^2)); %gama
%% Cargo la matriz del sistema (Ec. 33)
C = zeros(a+1,1); % inicializo matriz para aumentar velocidad

Z1=ones(a+1,1)*Z; %genera una matriz de a*1 elementos en de valores
gama
A1=ones(a+1,1)*A; %genera una matriz de a*1 elementos en de valores
alfa
B1=ones(a+1,1)*B; %genera una matriz de a*1 elementos en de valores
beta
M=spdiags([-Z1 A1 B1], -1:1, a+1, a+1); %genera matriz tridiagonal de
a*a
% reemplazo los valores de la matriz q no se repiten
M(1,1)=A/(1-Z*h*Pe); %M(avanza hacia abajo, avanza hacia la derecha)
M(1,2)=(B-Z)/(1-Z*h*Pe); %M(avanza hacia abajo, avanza hacia la dere-
cha)
M(a+1,a)=(B-Z);
M(a+1,a+1)=A;
%% Cargo el vector de concentraciones inicial para el tiempo=0
C(1,1)=co; % PULSO INICIAL
%% Resuelvo el problema para cada intervalo de tiempo
RTD=zeros(b,1); %pido memoria para aumentar velocidad
RTD(1)=0; % la concentracion en y=1 vale cero
for j = 2:b+1
    Vr = C; % Vr = vector de concentracion (C=f(y))a un tiempo dado
    C=M\Vr; % este comando obtiene el vector concentracion
(C(t+deltat)) a un tiempo posterior
    RTD(j)=C(a+1); %guardo la concentracion a la salida para cada
tiempo
end
%% Calculo los parametros necesarios para normalizar
integral=k*sum(RTD); %calculo la integral de C(t,1)
E=(RTD/integral);%paso todo a Ead
% extraemos el vector que no parte desde T=cero
timevalid=1:length(tiempoad);
corrimiento=(length(E)-length(tiempoad)):length(E)-1;
D(timevalid')=E(corrimiento');
End

```

### II.9-B.2 Solución de DTR en régimen laminar

```

clc, clear all, close all
nx=500;%500;
ny=100;%100;
tf=5; %tiempo final
L=1;
vm=[0.00005 0.0001 0.00025 0.0005 .001 10]; %m/s
D = 5e-9; %m2/s
h=.01; %m

```

```

Bo=vm*h/D; %disp(Bo(1:5)), %disp (Bo(6))
PE=vm*L/D;
dh=2*h;
r=L/(h)
Peclet=r*192*D./vm/h; %disp (Peclet(1:3))
%% condicion inicial
y0=zeros(nx,ny); y=1/ny/2:1/ny:1-1/ny/2;
y0(1,66:end)=1;%6*(y-y.^2);%1;
y0=reshape(y0/mean(mean(y0)), [], 1);
%matlabpool open 2
for j=1:length(vm) %parfor
Pe=PE(j);
dt=min([h/ny/vm (h/ny)^2/4*Pe])
opt =
odeset('Vectorized','on','JPattern',jpattern(nx,ny));%'abstol',1e-
10,'reltol',1e-8,
tic, sol=ode15s(@ (t,u) dif2D(t,u,nx,ny,Pe,h,L),0:dt:tf,y0,opt); toc
%ode23tb

t=0:tf/5000:tf;

U=deval(sol,t); %solucion numérica
RTD=zeros(length(t));
for i=1:length(t)
UU=reshape(U(:,i),nx,ny);
RTD(i)=trapz(UU(end,:),2);
surf(UU), pause,(0.005) %axis([0 1 0 1 0 1])
end
intRTD=trapz(t,RTD);
EE=RTD/intRTD;
tmedio=1;
%tm=trapz(t,t.*(E(j,:)))
E(j,:)=EE*tmedio;
T(j,:)=t/tmedio;
end
%matlabpool close
%% Solucion analitica
TT=2/3:0.01:5;
Eteo1=(1/3./TT.^3).*(1-2/3./TT).^(-0.5);
Eteo2=(1/3./TT.^2).*(1-2/3./TT).^(-0.5);
Eteo3=(1/3./TT).*(1-2/3./TT).^(-0.5);

figure, hold on
for j=1:length(vm)
plot(T(j,:),E(j,:));
end
plot(TT,Eteo1,'k',TT,Eteo2,'c',TT,Eteo3,'r'), grid, axis([0 3 0 4]),
title ('Ead vs tad'), xlabel('tiempo (adimensional)'),...
ylabel ('Distribucion de tiempos de residencia')
hold off
S2 = xlswrite('C:\Users\PRELINEedu\Desktop\comparacion.xls',[T(1,:) '
E(1,:) ' ],1, 'A2');
-----
function dudt = dif2D(~,u,nx,ny,Pe,h,L)
%%calculo de vx %%vx=1
y=1/ny/2:1/ny:1-1/ny/2;
vx=6*(y-y.^2);%turbulento=(y).^(1/7);

dx=1/nx;dy=h/L/ny;
aw=zeros(nx,ny); ae=zeros(nx,ny); an=zeros(nx,ny); as=zeros(nx,ny);

```

```

Sp=zeros(nx,ny);
for i=1:length(y)
aw(2:end,i)=1/Pe/dx^2 + vx(i)/dx; ae(1:end-1,i)=1/Pe/dx^2;% -
vx(i)/dx/2; %upwind
Sp(1,i)=vx(i)/dx+2/Pe/dx^2;
%Sp(end,i)=-1/Pe/dx^2;
end
as(:,2:end)=1/Pe/dy^2; an(:,1:end-1)=1/Pe/dy^2;

ap=-as-an-aw-ae-Sp;

sol=zeros(size(u));
for i=1:size(u,2)
    sol(:,i)=EE(aw,ae,an,as,ap,nx,ny,u(:,i));
end
dudt=sol;
end

-----
function [sol] = EE(aw,ae,an,as,ap,nx,ny,u)
fiP=reshape(u,nx,ny);
fiW=[zeros(1,ny); fiP(1:nx-1,:)]; fiE=[fiP(2:nx,:); zeros(1,ny)];
fiS=[zeros(nx,1) fiP(:,1:ny-1)]; fiN=[fiP(:,2:ny) zeros(nx,1)];

SOL = aw.*fiW + ae.*fiE + ap.*fiP + an.*fiN + as.*fiS;
sol=reshape(SOL,[],1);
end

-----
function S = jpattern(nx,ny)
S = kron(speye(ny),spdiags([ones(nx,1) 0.5*ones(nx,1) ones(nx,1)], -
1:1, nx,nx))...
+ kron(spdiags([ones(ny,1) 0.5*ones(ny,1) ones(ny,1)], -1:1, ny,
ny),speye(nx));
end
-----

```

## II.10 Referencias bibliográficas

- [1] Z. Mao, J. Chen, On the response function and residence time distribution of the axial dispersion model for tubular reactors, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **7** (1992) 173-87.
- [2] K. Scott, *Electrochemical Reaction Engineering*, Academic Press Inc., London, 1991.
- [3] J.M. Bisang, Dynamic behaviour of electrochemical reactors for a step change in inlet concentration under potentiostatic control according to the dispersion model, *Journal of Applied Electrochemistry*, **38** (2008) 161-66.
- [4] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of heat in solids, 2nd Edition*, Oxford University Press, 1986.
- [5] H. Brenner, The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values, *Chemical Engineering Science*, **17** (1962) 229-43.
- [6] R.W. Yeo, T.Z. Fahidy, An approximate analytical model for electrolyzers with axial dispersion, *Electrochimica Acta*, **31** (1986) 1397-99.
- [7] T.Z. Fahidy, *Principles of Electrochemical Reactor Analysis (Chemical Engineering Monographs)*, Elsevier Science Ltd., 1985.
- [8] P.V. Danckwerts, Continuous flow systems. Distribution of residence times: P. V. Danckwerts, Chem. Engng Sci. 2: 1-13, 1953, *Chemical Engineering Science*, **50** (1995) 3855.
- [9] S. Yagi, T. Miyauchi, On the residence time curves of the continuous reactors, *Kagaku Kogaku*, **17** (1953) 382-86.
- [10] T. Otake, E. Kunugita, A. Kawabe, Mixing Characteristics of Irrigated Packed Towers *Chemical engineering*, **23** (1959) 81-85.
- [11] S. Chapra, R. Canale, *Numerical Methods for Engineers, 6th Edition*, McGraw-Hill, 2009.
- [12] S.D. Conte, C. De Boor, *Elementary numerical analysis: An algorithmic approach, 3rd Edition*, McGraw-Hill, New Auckland, 1980.
- [13] O. Levenspiel, W.K. Smith, Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow, *Chemical Engineering Science*, **6** (1957) 227-35.
- [14] L.G. Gibilaro, On the residence time distribution for systems with open boundaries, *Chemical Engineering Science*, **33** (1978) 487-91.
- [15] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition*, Wiley, 1998.

- [16] O. Levenspiel, *Tracer Technology: Modeling the Flow of Fluids*, Springer-Verlag New York Inc., 2011.
- [17] M. Wörner, Approximate residence time distribution of fully develop laminar flow in a straight rectangular channel, *Chemical Engineering Science*, **65** (2010) 3499-507.
- [18] K. Steffani, B. Platzer, Influence of velocity profile and diffusion on residence time distributions: mesoscopic modeling and application to Poiseuille flow, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **41** (2002) 143-55.
- [19] M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Dover Publications, 1965.



# Capítulo III

Reactores  
electroquímicos utilizados



### III.1 Introducción

Como se mencionó en el Capítulo I, los reactores electroquímicos son una parte vital de algunos procesos químicos, ya que por medio de ellos se transforma la materia prima en una gran variedad de productos útiles y esenciales. El diseño de la celda electroquímica es un paso decisivo en el desarrollo de estos procesos tecnológicos. Representa una tarea interdisciplinaria compleja, que incluye la selección de un modo de funcionamiento, conexión eléctrica, tipo de electrodo y el material, la construcción y los materiales de construcción y, por último, pero no menos importante, las dimensiones. El enfoque tradicional para esta tarea se basa en la experiencia empírica de los ingenieros involucrados. Así, el diseño de un reactor electroquímico, por lo general, comienza en el laboratorio con un estudio cinético. Usualmente, los datos de transferencia de materia se toman en equipos a pequeña escala, especialmente diseñados que se espera cumplan con algunos de los modelos ideales. El modelo cinético se combina entonces con un modelo de transporte para dar el bosquejo general. Algunas veces es necesario pasar al diseño del reactor en escala piloto, otras se construye directamente el equipo a gran escala o en forma modular.

¿Cómo es posible extrapolar los resultados de pequeños equipos a aquéllos de importancia industrial? ¿Puede el rendimiento de un reactor escala piloto o industrial ser utilizado para mejorar futuros diseños? Las respuestas a estas preguntas debe darlas la ciencia de la ingeniería electroquímica, mediante el planteo de problemas generales, independiente de las escalas.

Así, este capítulo se ocupa del análisis de los equipos utilizados en la presente tesis, algunos de los cuales no fueron especialmente diseñados para obtener un producto útil sino, en cambio, para lograr medir parámetros característicos que posibiliten la mejora del desempeño de equipos existentes. Ello implica que el planteo de dispositivos de laboratorio, muchas veces, requiera de ideas diferentes a las utilizadas para el diseño de equipos industriales.

## III.2 Reactores electroquímicos utilizados

### III.2.a Reactores electroquímicos de placas paralelas

#### III.2.a.1 Reactor B-1.

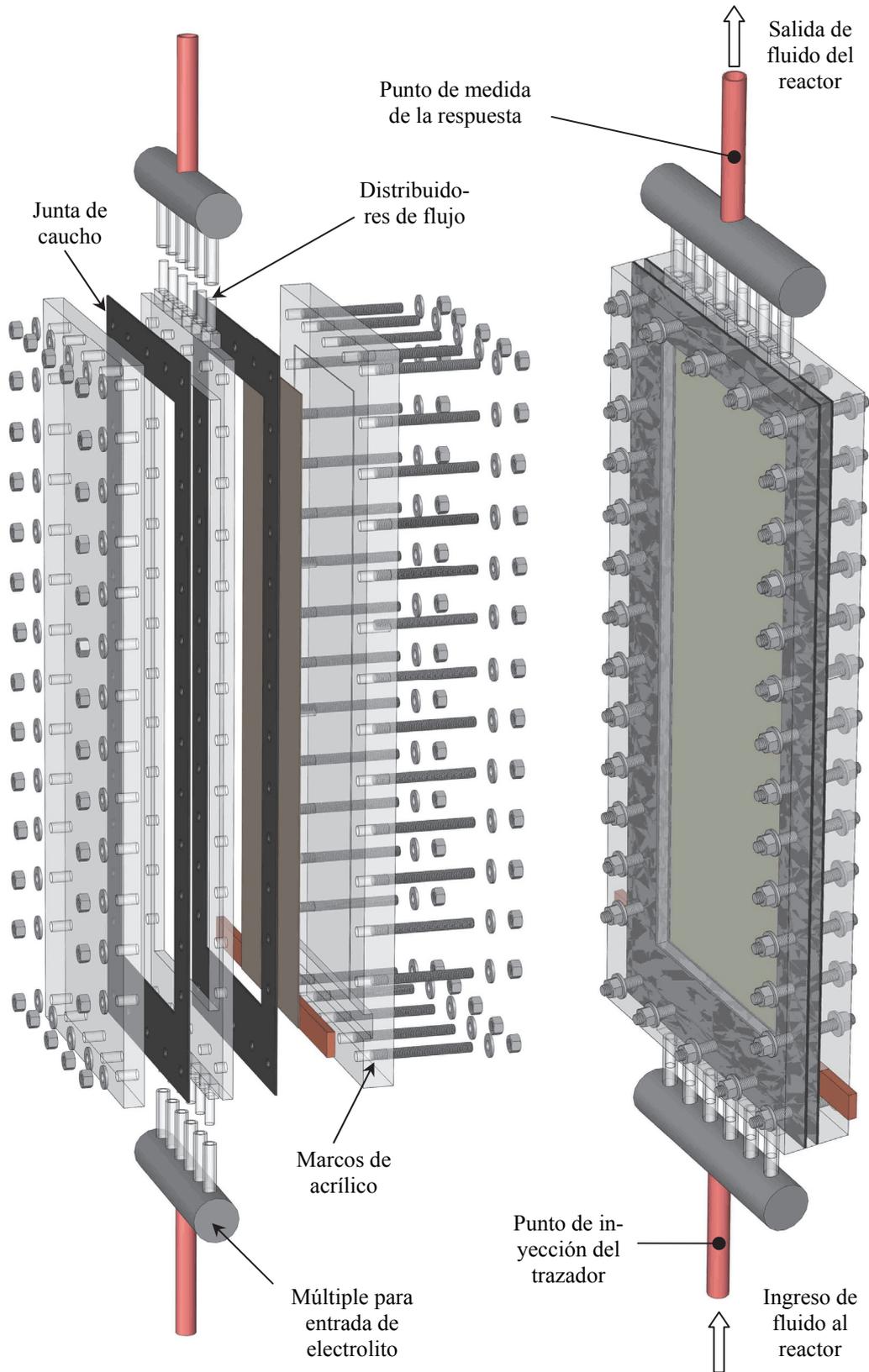
La Figura III-1 muestra un diagrama esquemático del reactor electroquímico de placas paralelas usado en un estudio previo [1], mientras que la Tabla III-1 informa las especificaciones técnicas.

Con el fin de uniformizar el flujo, a la entrada y a la salida del reactor se colocaron múltiples para la admisión y descarga de electrolito. Cada múltiple se unió con seis mangueras flexibles que llevan el electrolito a una cavidad perpendicular, Figura III-2, que alimenta a una placa distribuidora con 116 orificios de 1,5 mm de diámetro simétricamente dispuestos

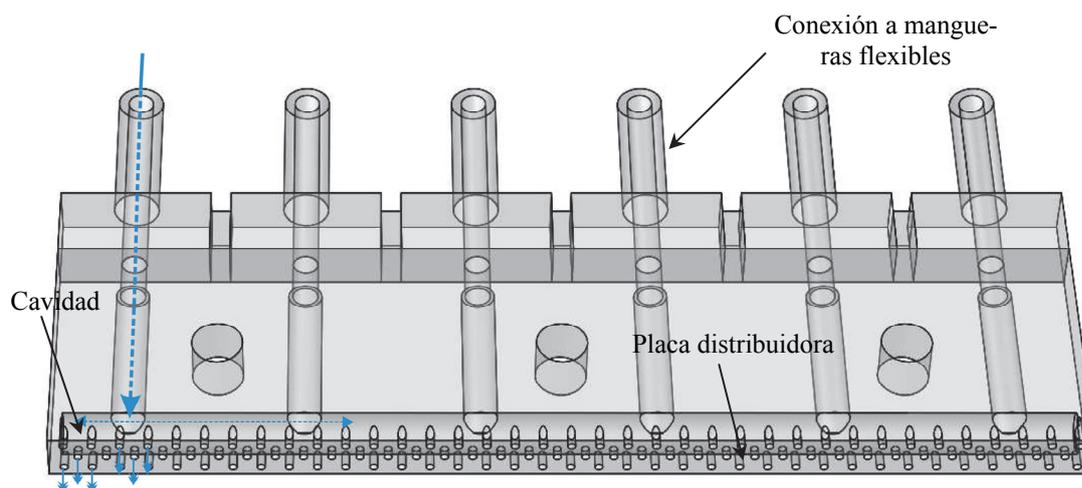
**Tabla III-1.** Características del reactor electroquímico de placas paralelas B-1.

Placas paralelas	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Material
Dimensiones ánodo	600	200	1	Níquel
Dimensiones cátodo	600	200	1	Níquel
Estructura	720	300	25	Acrílico
Espacio inter-electrodo		200	13	

Una vista expandida del equipo es dada en la parte izquierda de la Figura III-1. El ingreso de fluido fue por la parte inferior y el egreso por la superior. Se pueden ver dos múltiples de flujo que dividen el fluido en seis, previo al ingreso a los distribuidores de flujo, siendo idénticos tanto a la entrada como a la salida, mostrándose un esquema en la Figura III-2. Este equipo sólo fue utilizado para medición de distribución de tiempos de residencia, el trazador se inyectó mediante una jeringa posicionada cerca a la zona de entrada y se midió la respuesta con una celda de conductividad colocada en la salida.



**Figura III-1.** Esquema del reactor electroquímico de placas paralelas B-1. El cátodo segmentado se omitió por simplicidad en la presentación de la información.



**Figura III-2.** Esquema de los distribuidores de flujo pertenecientes al reactor con electrodos planos paralelos mostrado en la Figura III-1.

### III.2.a.2 Reactor CB-1

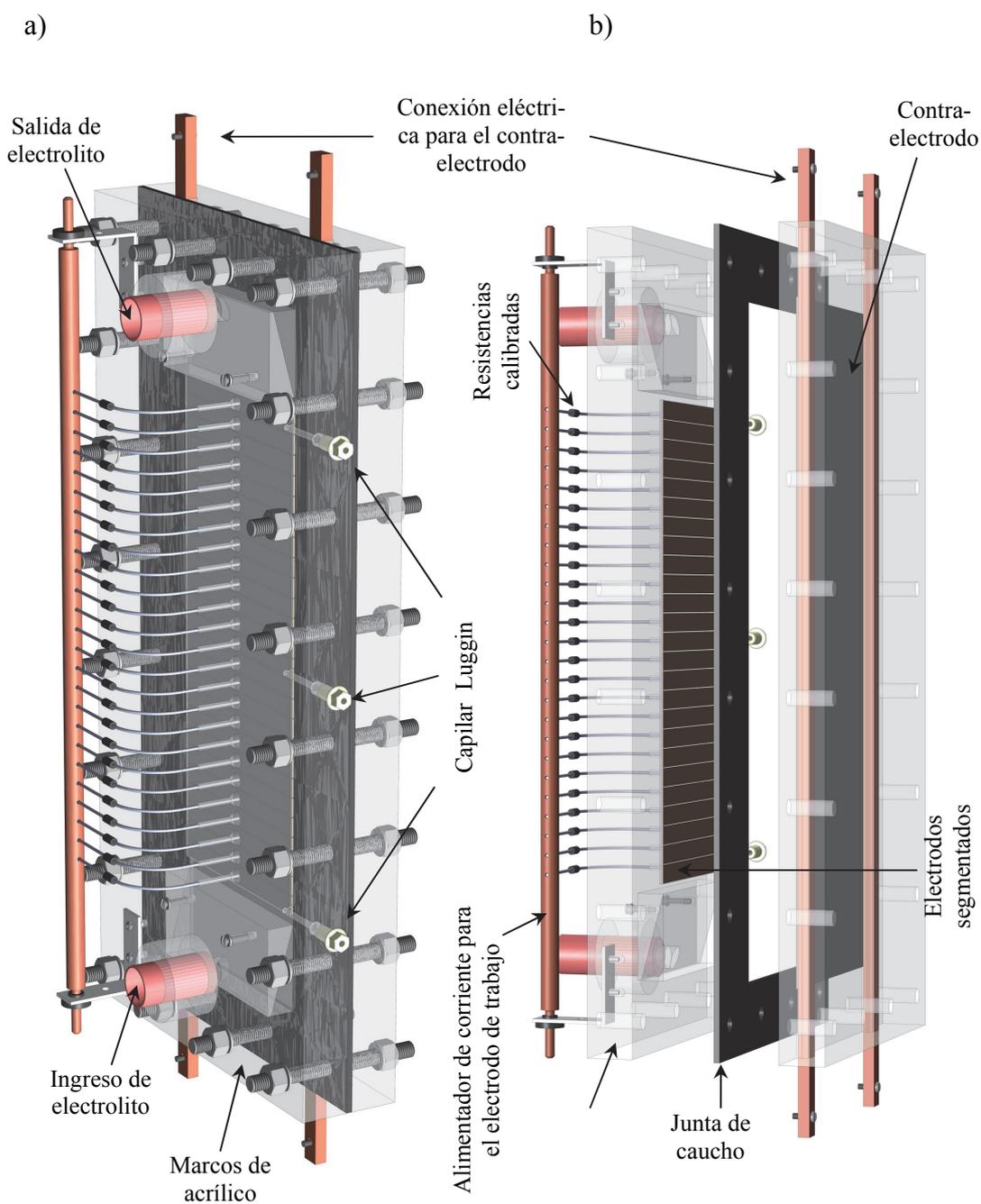
El reactor electroquímico CB-1 se muestra esquemáticamente en la Figura III-3, las principales dimensiones se informan en la Tabla III-2. Posee una configuración tipo filtro prensa.

**Tabla III-2.** Características del reactor CB-1.

Placas paralelas	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Material	propiedades	$\lambda$
Dimensiones ánodo	250	100	1	Níquel		
Dimensiones cátodo	250	100	1	Níquel	25 segmentos 9,5 mm ancho	
Estructura	420	200	25	Acrílico		
Espacio inter-electrodo		100	1-2-4-6	Junta	Caucho	
Contracciones			2-4	Junta		$1/4-1/2-$ $3/4-1$

El ánodo fue alimentado eléctricamente a lo largo de sus laterales por medio de alimentadores de cobre, los cuales fueron conectados al potencióstato por los dos extremos para asegurar isopotencialidad de la fase metal. La alimentación de corriente catódica fue realizada mediante la conexión a los dos extremos de un barral de cobre, el cual a su vez alimentó individualmente a cada segmento. Los segmentos del cátodo, 25

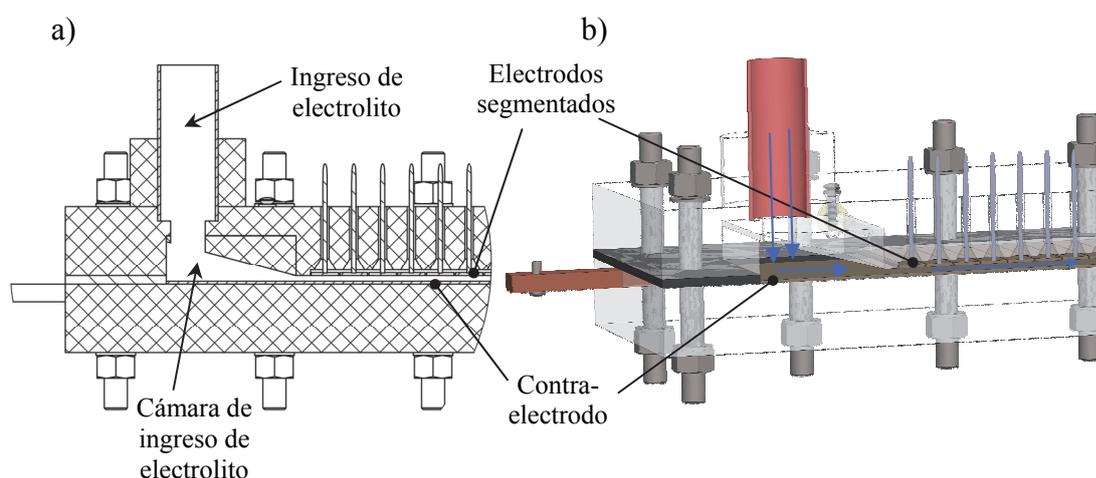
equiespaciados, fueron aislados unos de otros con una resina epoxídica de 0,5 mm de ancho.



**Figura III-3.** a) Representación esquemática del REPP CB-1 utilizado para determinar los coeficientes de transferencia de materia, locales y globales. b) Vista expandida del equipo.

La superficie del electrodo de trabajo fue pulida con alúmina de tamaño de partícula 0,3 micrómetros. Con el fin de medir coeficientes locales de transferencia de masa se colocaron resistencias calibradas de aproximadamente 0,58 ohms, conectadas en-

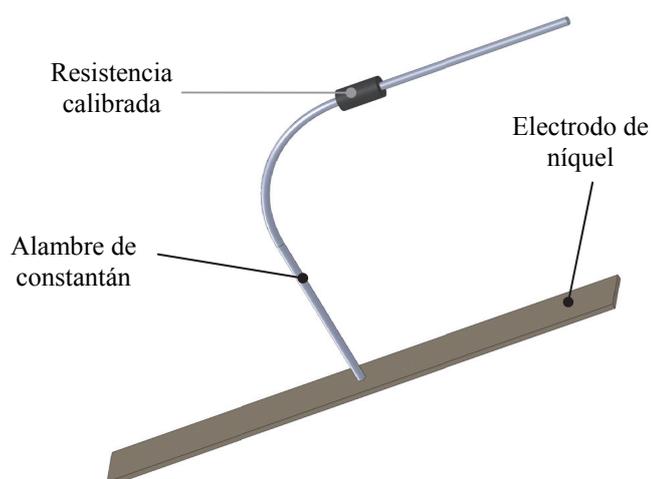
tre la parte trasera de los electrodos y el alimentador de corriente, tal como se muestra en la Figuras III-3 y III-5. El efecto de las resistencias calibradas sobre la distribución de corriente se puede despreciar debido a la baja caída de potencial, aproximadamente 10 mV, respecto de los restantes términos del balance de voltaje. El reactor electroquímico CB-1 posee 3 puertos, mostrados en la Figura III-3, para medición y control del potencial de referencia que en experimentos adicionales se utilizaron para la medición de la pérdida de carga. Se empleó un tubo en U de 50 cm de longitud para tal fin, el cual fue llenado con mercurio para mediciones que implicaban altas pérdidas de carga (promotores de turbulencia) o tetracloruro de carbono para mediciones con bajas pérdidas de carga (reactor vacío).



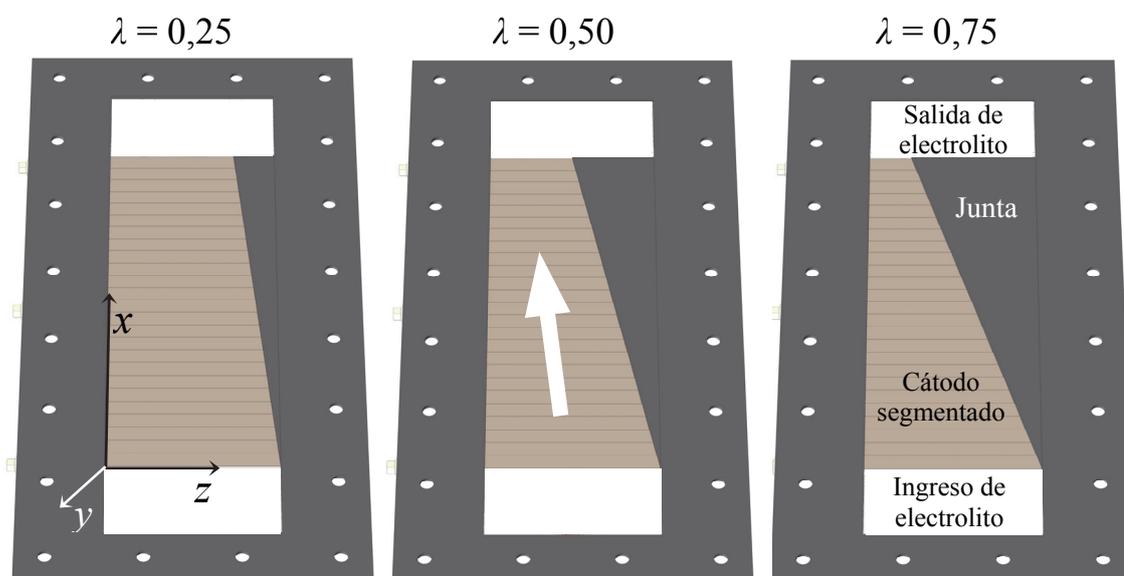
**Figura III-4.** a) Corte transversal mostrando la cámara de ingreso de electrolito al reactor.  
b) Corte en 3D. Flechas azules: dirección de flujo.

La entrada y salida del reactor presentan cámaras, de sección transversal triangular, con ingreso y egreso de fluido perpendicularmente, mostrado en la Figura III-4. El contra-electrodo en la zona de las cámaras de ingreso y salida de fluido fue cubierto con una resina en base de silicona para hacerlo no conductor y además tener la misma dimensión del cátodo. El espacio inter-electrodo fue fijado con varios espesores de junta de caucho.

Con el objetivo de mejorar la eficiencia de estos equipos, en el Capítulo XII se propone reducir la sección de flujo mediante canales convergentes. Así, el flujo convergente dentro del equipo fue logrado utilizando juntas de forma apropiada, mostradas en la Figura III-6, con el objetivo de obtener relaciones de convergencia,  $\lambda$ , de 0,25, 0,5 y 0,75, última fila de la Tabla III-2. Se utilizaron dos espacios inter-electrodos, 2 y 4 mm, los cuales fueron fijados por el espesor de la junta.



**Figura III-5.** Diagrama esquemático de uno de los 25 segmentos y su soldadura con alambre de constantán junto a su correspondiente resistencia.

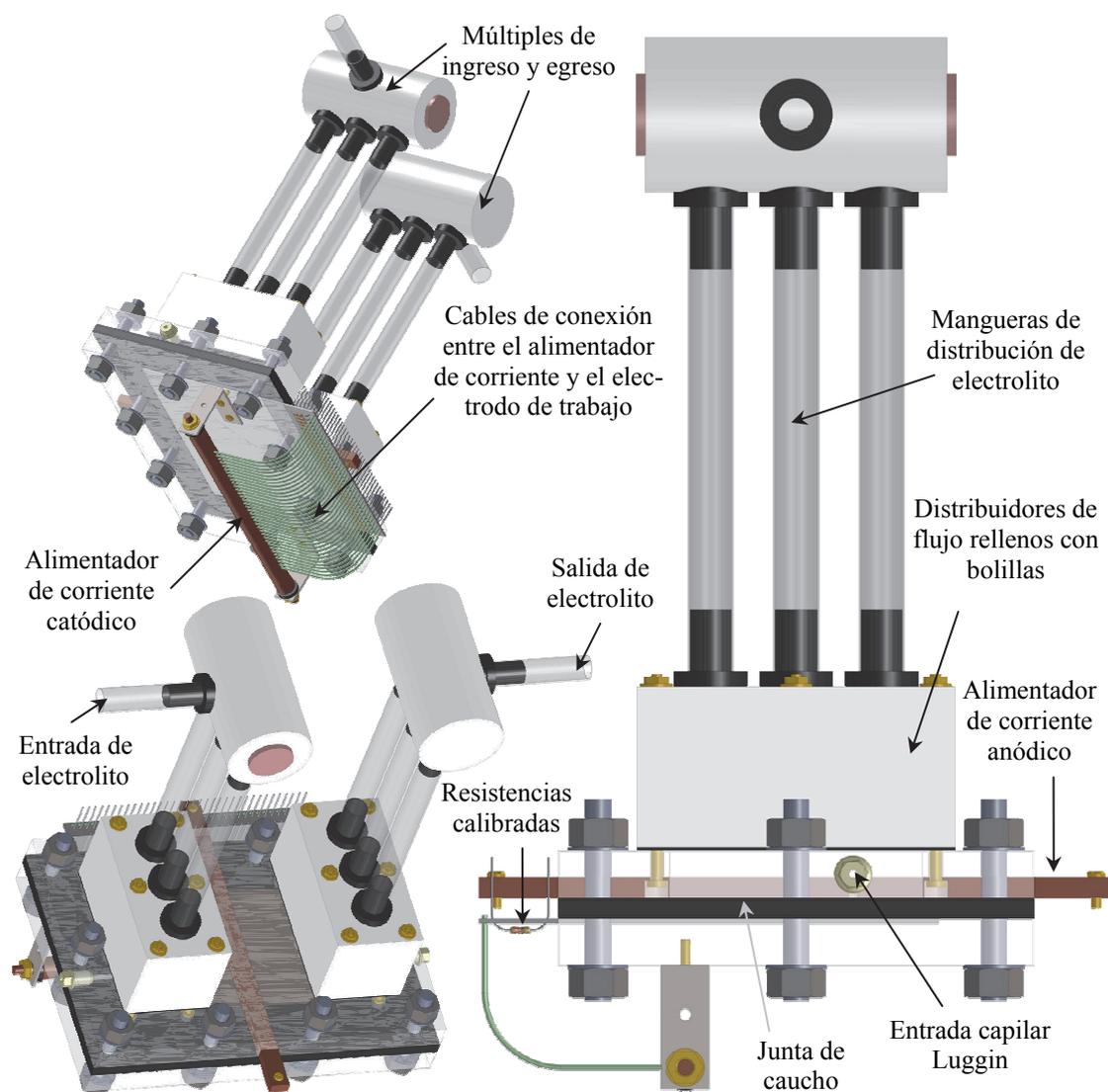


**Figura III-6.** Representación esquemática del cátodo segmentado mostrando la forma geométrica de la junta que permite la creación de un canal convergente.

En el Apéndice III-C.1 se informan los planos condensados de este equipo.

**III.2.a.3 Reactor CB-2**

El reactor CB-2 posee una configuración tipo filtro prensa. El ánodo fue alimentado eléctricamente a lo largo de su región central por medio de un alimentador de cobre, el cual fue conectado al potencióstato por los dos extremos para asegurar isopotencialidad de la fase metal. El cátodo fue alimentado mediante un barril cilíndrico de cobre a través de cables de 3 mm de diámetro conectado a cada segmento. Los segmentos del cátodo, 10 de 2,5 mm de largo a la entrada, 16 de 4 mm de largo en la parte central y 10 de 2,5 mm de largo a la salida, fueron aislados unos de otros con un espacio de 0,25 mm de ancho.



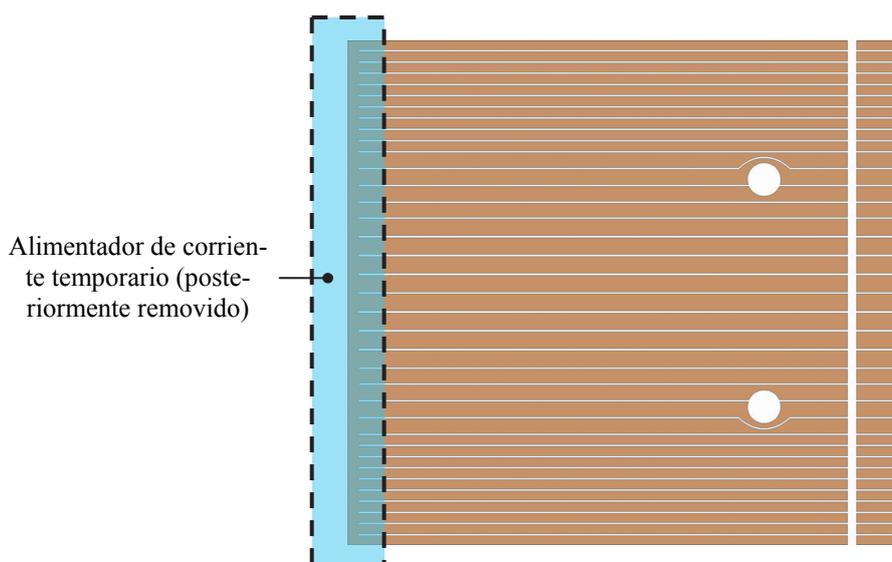
**Figura III-7.** Diferentes vistas correspondientes al reactor CB-2.

La Figura III-7 muestra diferentes vistas del reactor electroquímico de placas paralelas CB-2, el cual fue construido con ingreso perpendicular de fluido, mientras que la Tabla III-3 presenta las principales variables geométricas.

**Tabla III-3.** Características del reactor electroquímico de placas paralelas CB-2.

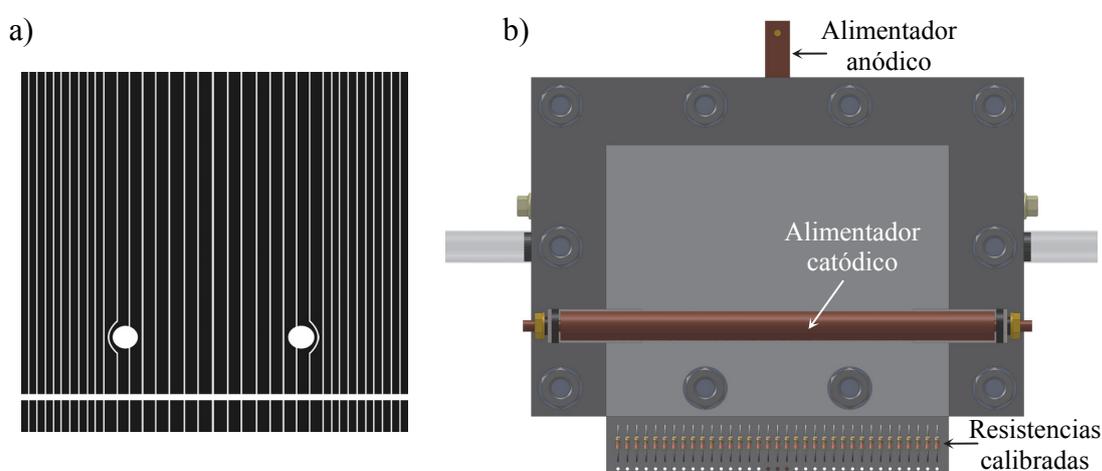
Placas paralelas	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor	Material
Dimensiones ánodo	96	80	1 mm	Níquel
Dimensiones cátodo	136	80	50 $\mu\text{m}$	Níquel electrolítico
Estructura	210	150	15 mm	Acrílico
Espacio inter-electrodo (mm)	3,2-5,4-7,6-9,8			

Para construir el electrodo de trabajo se utilizó una técnica diferente: se desarrolló en el laboratorio un cátodo segmentado partiendo de una placa de fibra de vidrio recubierta con cobre, habitualmente usadas en la fabricación de circuitos impresos. Un procedimiento similar fue realizado por Brown y col. [2] o usado en la medición de distribución de corriente en celdas de combustible [3].



**Figura III-8.** Esquema ilustrando la forma de los electrodos segmentados utilizados en el reactor CB-2, previamente al niquelado electroquímico.

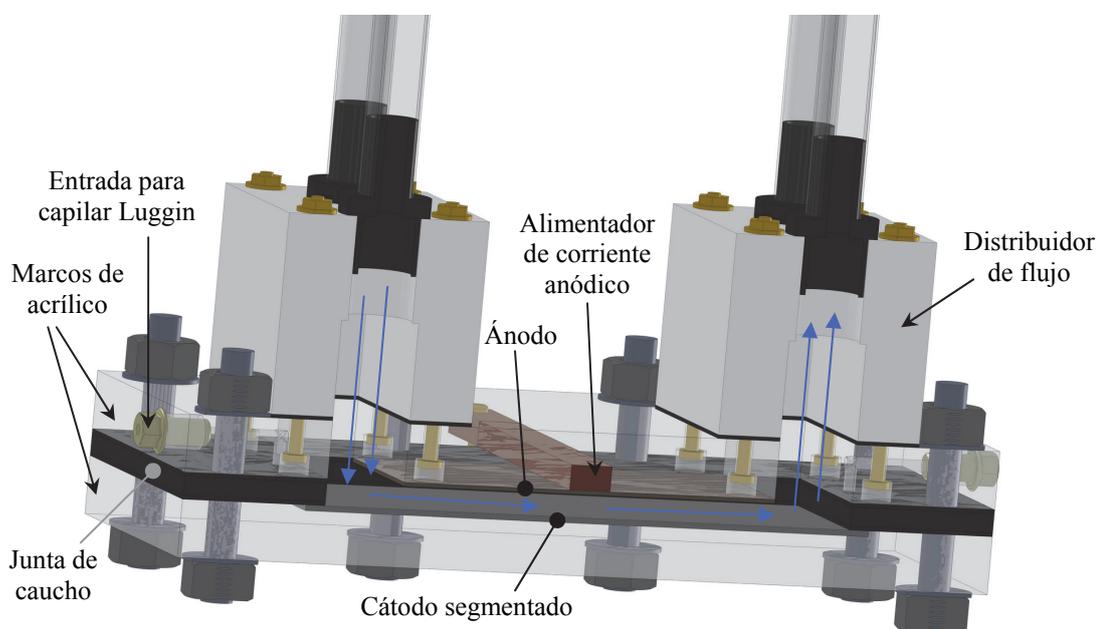
Se pegó a la placa cobreada un rotulado hecho de material adherente, el cual fue diseñado en computadora y consistía en pistas que contenían los electrodos segmentados. Se utilizó cloruro férrico (baño comercial marca DELTA) a 50° C durante 20 minutos para disolver el cobre libre. Posteriormente se removió la calcomanía, dejando el electrodo de trabajo con cobre esquematizado en la Figura III-8.



**Figura III-9.** a) Esquema frontal del electrodo segmentado de Cu con electrodepósito de Ni.  
b) parte posterior, debajo del marco de acrílico, del mismo.

Se limpió con tricloroetileno y luego acetona y se realizó un electrodepósito de níquel empleando el baño de Watts ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  300 g  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  15g  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  35 g  $\text{L}^{-1}$ , pH = 5,4) durante aproximadamente 5 h a una densidad de corriente de 5 mA  $\text{cm}^{-2}$ . Se obtuvo una película de aproximadamente 50 micrómetros de espesor. Finalmente se removió mecánicamente la zona izquierda de la Figura III-8 que hizo las veces de alimentador de corriente para el niquelado electrolítico, obteniéndose electrodos independientes unos de otros, Figura III-9 a). Finalmente, se soldaron las resistencias calibradas, Figura III-9 b).

La Figura III-10 representa un esquema en corte del equipo, mientras que las líneas azules muestran la dirección del flujo de electrolito. En el Apéndice III-C.2 se informan los planos simplificados de este equipo.



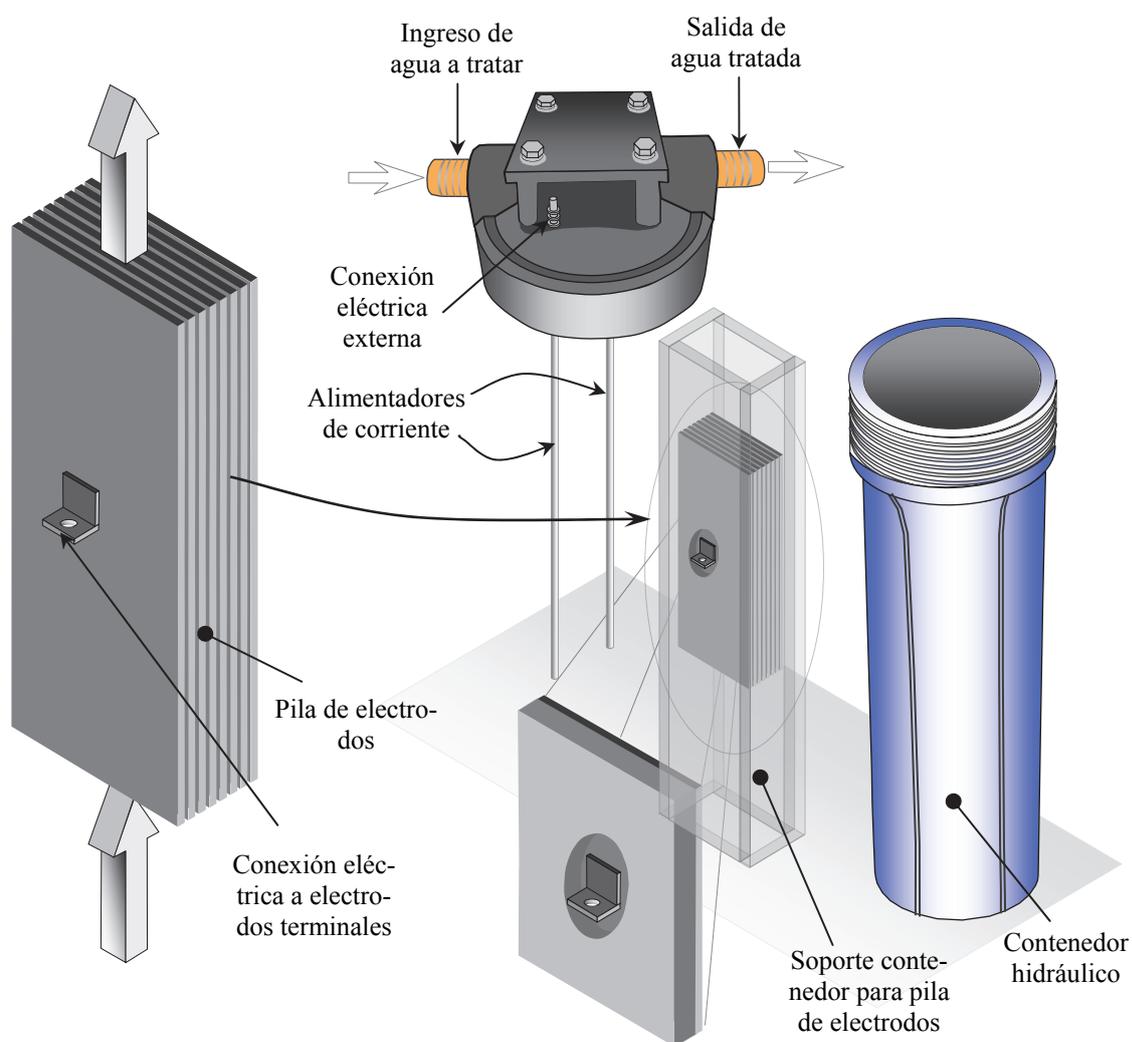
**Figura III-10.** Corte longitudinal del reactor CB-2, donde se muestra el camino del flujo en flechas azules.

### III.2.b Reactor electroquímico utilizados para el tratamiento de aguas.

La Figura III-11 representa esquemáticamente el reactor de desinfección de agua (proveedor Dr. Rittel Verfahrenstechnik GmbH, Grossbadegast) utilizado en la presente tesis. Está formado por seis electrodos bipolares intercalados entre los electrodos terminales. Todos ellos son de  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$  sobre Ti (Heraeus) y de las mismas dimensiones, 80 mm de ancho, 200 mm de largo y 3,25 mm de espesor. Posee la misma relación de aspecto,  $L/W$ , que el reactor CB-1.

El conjunto de electrodos fue insertado en un contenedor de PVC con el objetivo de obtener estabilidad mecánica y fijar el espacio inter-electrodo en 1,5 mm. La superficie geométrica de cada electrodo es de  $159 \text{ cm}^2$ . El conjunto fue puesto dentro de otro

contenedor plástico para obtener cierre hidráulico. Placas plásticas pueden ser colocadas a la entrada y salida de los electrodos con el propósito de producir regiones de entrada y salida más definidas. Las dimensiones de las placas plásticas fueron 80 mm de ancho, 165 mm de largo para la entrada y 65 mm de largo para la salida de fluido.



**Figura III-11.** Despiece del reactor electroquímico de placas paralelas bipolar utilizado para la desinfección de agua.

El equipo fue testeado analizando la producción on-line de hipoclorito de sodio desde agua de canilla regional (Köthen/Anhalt) con la composición mostrada en la Tabla III-4. Los experimentos fueron hechos bajo control galvanostático, muestras de agua fueron tomadas a la salida del reactor y la concentración de hipoclorito fue determinada

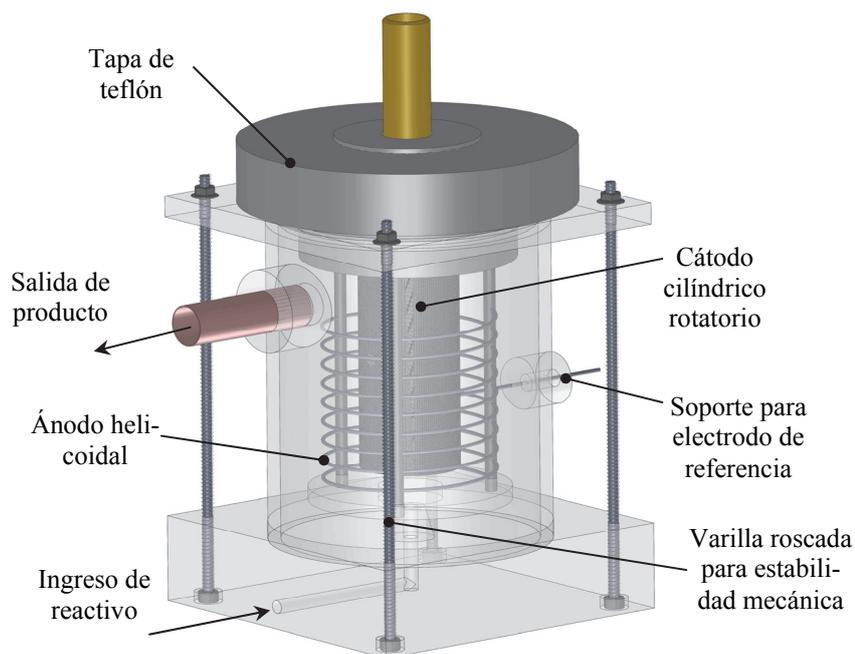
espectrofotométricamente utilizando un Espectrofotómetro UV Analytic Jena, Specord 40, con celda de absorción de cuarzo de 50 mm. Las medidas fueron hechas a una longitud de onda de 290 nm y la concentración de hipoclorito fue calculada usando la ley de Lambert-Beer con un coeficiente de absorción molar de  $(350 \pm 15) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [4].

**Tabla III-4.** Composición del agua.

Sustancia	Conc. ( $\text{mg dm}^{-3}$ )
Cloruro	40
Sulfatos	145-165
Nitratos	10-13,9
Calcio	104
Magnesio	21
Potasio	2
Sodio	19
COT	1,8
pH	7,4 – 7,9

### III.2.c Reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio.

Las Figuras III-12 y III-13 muestran la configuración del reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio utilizado en la presente tesis, cuyas principales características se informan en la Tabla III-5. El electrodo de trabajo y el contra-electrodo están ubicados en forma concéntrica, asegurando distribución uniforme de corriente primaria. Se trabajó con dos tipos diferentes de cilindros rotatorios. Por un lado cilindros lisos, con tres diámetros diferentes. El segundo fue hecho enrollando una malla de acero inoxidable, Tabla III-5, alrededor de un cilindro de madera, 35 mm diámetro, el cual fue removido una vez soldada las mallas, lo que posibilitó la estabilidad mecánica.


**Figura III-12.** Representación esquemática del reactor.

**Tabla III-5.** Principales características del reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio continuo (RECRC).

Electrodo cilíndrico rotatorio	Alto/longitud (mm)	diámetro $e$ (mm)	Material	propiedades	$A(\text{cm}^2)/a_e(\text{m}^{-1})^*$
Dimensiones ánodo	1000	1	Platino	helicoidal	
Dimensiones Cátodo bidimensional 1		20	Polipropileno	Estudio fluidodinámico	
Dimensiones Cátodo bidimensional 2	90	32	Acero inoxidable		90,5
Dimensiones Cátodo bidimensional 3		42	Polipropileno	Estudio fluidodinámico	
Dimensiones Cátodo tridimensional	92	43	Acero Inoxidable 304	25 mesh $d=0,3\text{mm}$ $h=0,72\text{mm}$ $Di=35\text{mm}$ $\varphi=0,7$	3725
Estructura	Acrílico				

\*Siendo  $A$ : el área geométrica y  $a_e$ : el área específica que relaciona la superficie geométrica total y el volumen del electrodo.

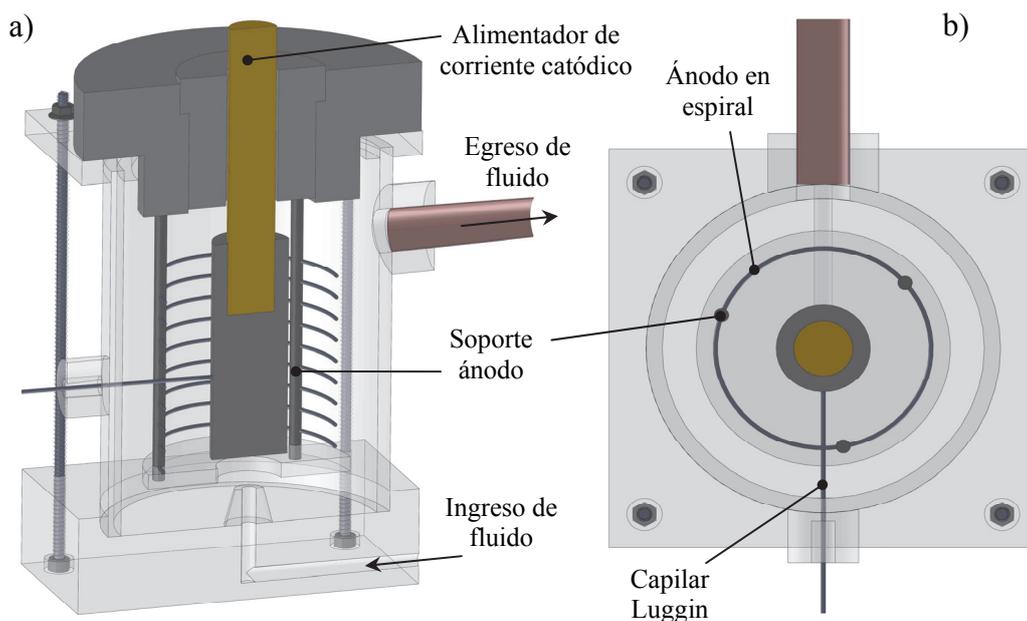


Figura III-13. a) Corte longitudinal y b) transversal del REECRC utilizado en la tesis.

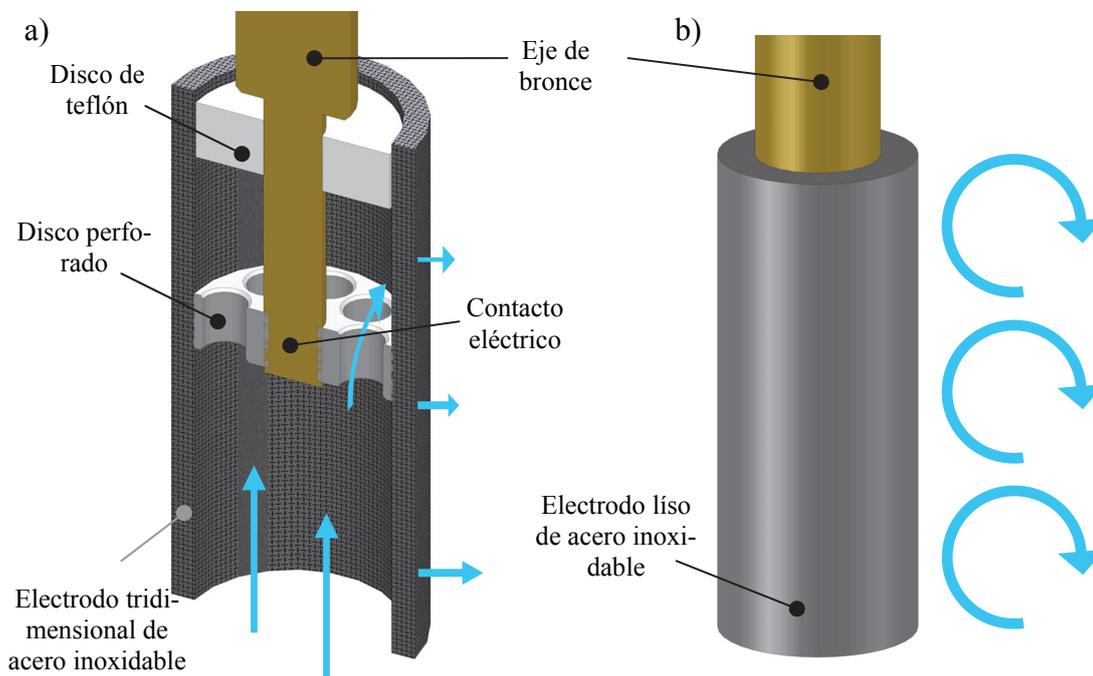
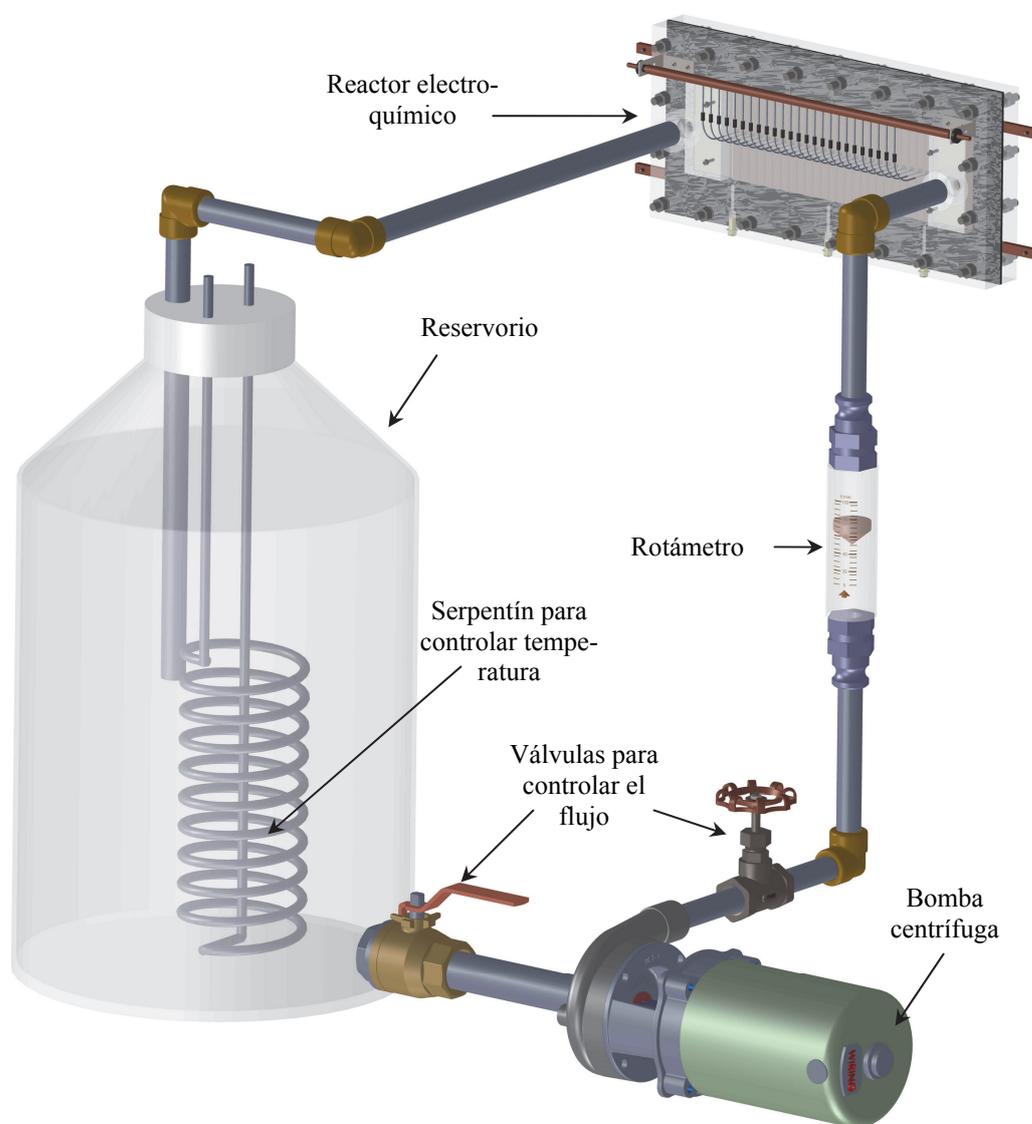


Figura III-14. a) Corte transversal del electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional. b) cilindro rotatorio liso de acero inoxidable. Flechas en azul: patrones de flujo.

El electrodo cilíndrico tridimensional se muestra en la Figura III-14 a), mientras que el liso en la Figura III-14 b), en azul se informan los patrones de flujo estimados. La

estructura tridimensional fue soportada por medio de dos discos. Uno de ellos, posicionado centralmente, contacta la alimentación de corriente al cátodo tridimensional. Este disco está perforado para permitir el paso de fluido y fue cubierto con resina epoxídica para asegurar su inactividad electroquímica.

El segundo disco, construido en teflón, fue posicionado en la parte superior de la estructura tridimensional. Así, se consigue buena estabilidad mecánica y el cierre superior, posibilitando el flujo de solución. Ésta ingresa por el extremo inferior y pasa a través del electrodo como lo indican las flechas azules de la Figura III-14 a).

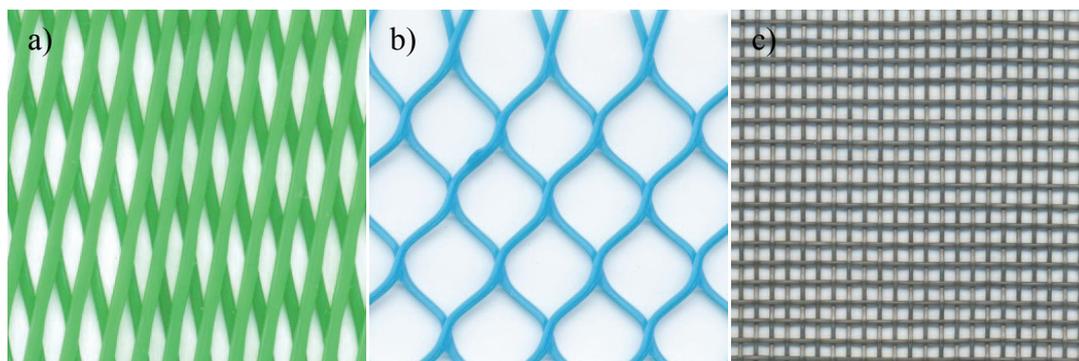


**Figura III-15.** Diagrama esquemático del circuito de recirculación utilizado en la presente tesis.

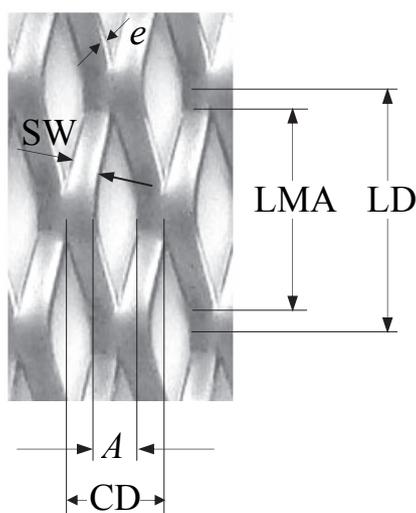
Los reactores descritos fueron intercalados en un circuito de recirculación de electrolito, esquematizado en la Figura III-15, el cual consistió de un reservorio, una bomba, un medidor de caudal, válvulas para su control y termostato para mantener la temperatura a 30° C. A los fines de obtener la distribución de tiempos de residencia, la salida de cada equipo ensayado fue dirigida hacia un segundo reservorio, para no contaminar el reservorio principal.

### III.3 Promotores de turbulencia

La Figura III-16 esquematiza los distintos promotores de turbulencia, mientras que la Figura III-17 define los parámetros característicos de una estructura de plástico



**Figura III-16.** Distintos promotores de turbulencia utilizados en la presente tesis. a) EPM1, b) EPM2., c) WPM.



**Figura III-17.** Vista de la malla plástica desplegada junto a los parámetros característicos.

desplegado. Sus dimensiones geométricas, medidas en el laboratorio, son resumidas en la Tabla III-6. Las mallas plásticas desplegadas fueron colocadas en el espacio inter-electrodo de alguno de los reactores electroquímicos de placas paralelas, con la diagonal mayor en el sentido de la dirección del flujo de electrolito.

**Tabla III-6.** Parámetros geométricos de los promotores de turbulencia.

<b>Parámetros característicos de las mallas plásticas expandidas. (EPM)</b>	<b>EPM1</b>	<b>EPM2</b>
Diagonal mayor, LD (mm)	21	16,2
Diagonal menor, CD (mm)	5,5	11,5
Apertura de malla mayor, LMA (mm)	12,5	11,0
Apertura de malla menor, A (mm)	3	9,5
Espesor, $e$ (mm)	1,2	0,5
Espesor aparente, (1 hoja) (mm)	2,4	1,2
Ancho del filamento, SW (mm)	1,8	1,0
Área específica, $a_e$ ( $m^{-1}$ )	1015	571
Porosidad, $\varphi$	0,67	0,85

<b>Parámetros característicos</b>	<b>Mallas tejidas (WPM)</b>	<b>Bolillas de vidrio</b>
Diámetro / mm	0,4	4
Tamaño mesh / mm	1,29 × 1,55	---
Área específica, $a_e$ ( $m^{-1}$ )	2240	2000
Porosidad, $\varphi$	0,72	0,4

### III.4 Medición de coeficientes de transferencia de materia en reactores electroquímicos con electrodos planos paralelos (REPP)

Reducción del ión ferricianuro desde soluciones diluidas y oxidación del ión ferrocianuro fueron usadas como reacciones catódica y anódica, respectivamente. Las soluciones poseían las propiedades dadas en la Tabla III-7.

Inicialmente se trabajó utilizando NaOH o KOH como electrolito soporte, tal como indicaba la extensa bibliografía sobre el tema [5-10]. Sin embargo, se ha encontrado que el electrolito soporte utilizado presenta varios problemas en cuanto a la estabilidad de la solución y formación de películas pasivantes, haciendo que las condiciones experimentales deban comprobarse periódicamente, la solución sea reemplazada cada semana y el electrodo de trabajo pulido luego de cada jornada laboral. Es por ello que se procedió a buscar un electrolito soporte que de estabilidad a la reacción de interés sin perturbar las características del electrodo de trabajo [11, 12]. La Figura III-18 muestra la curva de polarización de la reacción de interés en presencia de  $K_2CO_3$ . Puede observarse que el electrodo de níquel presenta actividad catalítica comparable a la del oro y del platino. Asimismo, en el inserto se observa que ni la reacción de interés ni la superficie del electrodo sufren modificaciones luego de varias horas de trabajo.

**Tabla III-7.** Resumen de las variables experimentales del presente capítulo.

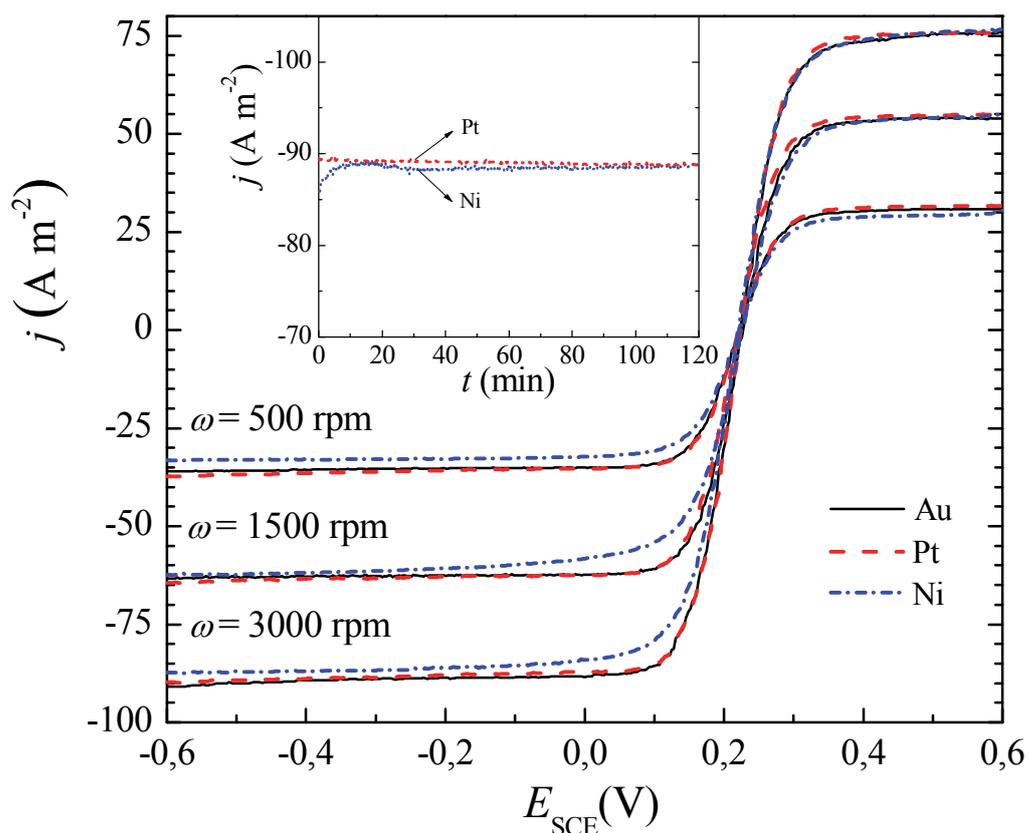
	Electrolito 1	Electrolito 2
Composición	$[K_3Fe(CN)_6] = 0,01 \text{ M}$ $[K_4Fe(CN)_6] = 0,01 \text{ M}$ $[K_2CO_3] = 0,65 \text{ M}$	$[K_3Fe(CN)_6] = 0,1 \text{ M}$ $[K_4Fe(CN)_6] = 0,1 \text{ M}$ $[NaOH] = 0,5 \text{ M}$
Viscosidad cinemática ( $m^2 \text{ s}^{-1}$ )	$1,31 \times 10^{-6}$	$8,80 \times 10^{-7}$
Coefficiente de difusión ( $m^2 \text{ s}^{-1}$ )	$8,10 \times 10^{-10}$	$7,50 \times 10^{-10}$
Sc	1617	1173

Todos los experimentos, para obtener coeficientes de transferencia de materia en los reactores mencionados, fueron realizados a 30°C bajo control potencioestático, va-

riando el potencial catódico entre -0,20 y -0,50 V respecto de calomel saturado. Durante los mismos, pequeños volúmenes de solución fueron tomados desde el reservorio a diferentes tiempos y se midió la concentración de ferricianuro por espectroscopía UV-VIS, para detectar cualquier cambio. Finalmente, la corriente fue monitoreada con un multímetro digital y corroborada por comparación con la sumatoria de las corrientes parciales de cada segmento, calculada en base a la caída óhmica en el resistor correspondiente mediante la siguiente fórmula:

$$I_{\text{lim}} = \Delta U/R \quad (\text{III.1})$$

Donde  $I_{\text{lim}}$  es la corriente límite de cada segmento,  $\Delta U$  es la caída de potencial medida en los extremos de cada resistencia, y  $R$  es el valor de resistencia obtenida mediante calibración previa.



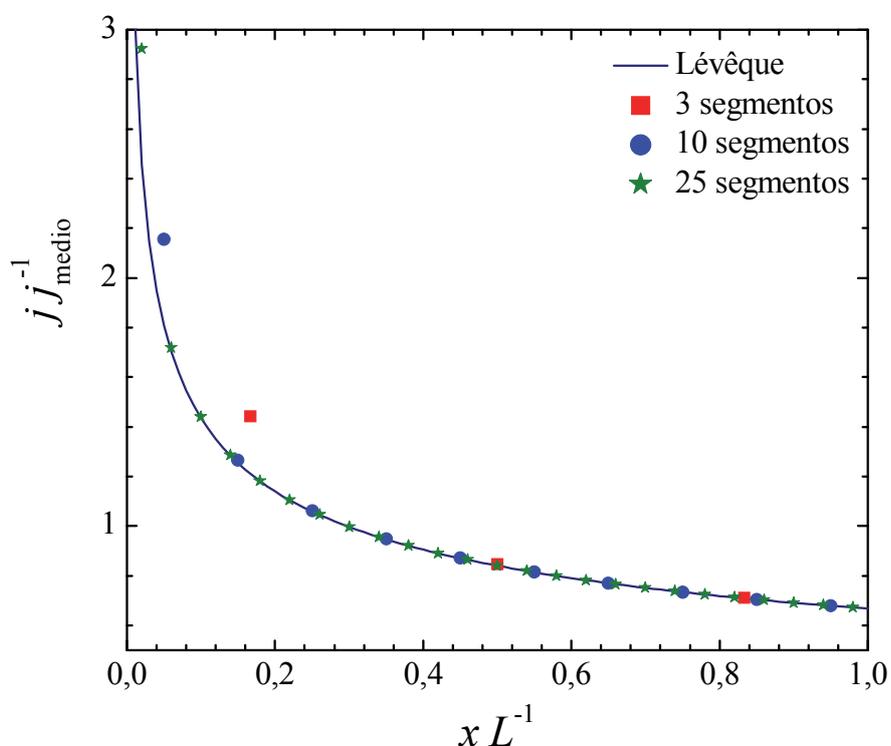
**Figura III-18.** Curvas de polarización para el sistema redox ferricianuro-ferricianuro obtenido mediante el electrodo de disco rotante para diferentes materiales de electrodo.  $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] \cong 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6] \cong 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , en  $0,65 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como electrolito soporte. Temperatura =  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Velocidad de barrido:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Inserto: Densidad de corriente en función del tiempo,  $\omega = 3000 \text{ rpm}$ ,  $E_{\text{SCE}} = -0,3 \text{ V}$ .

### III.5 Errores en la medición de coeficientes de transferencia mediante electrodos segmentados

#### III.5.a Influencia del largo del electrodo

Debe tenerse cuidado en el diseño de electrodos segmentados utilizados para determinar coeficientes de transferencia de materia locales, ya que un tamaño incorrecto de cada segmento puede provocar que las mediciones realizadas posean grandes errores.

Uno de los fenómenos que puede introducir error es la asignación del valor medio de corriente límite encontrada experimentalmente en un dado electrodo a su correspondiente valor local. Esta desviación se manifiesta cuando, en la sección correspondiente a un segmento analizado, el área de la curva  $j$  vs.  $x$  real difiere del área de un trapecio equivalente (fenómeno matemático también observado en la integración por regla del trapecio).



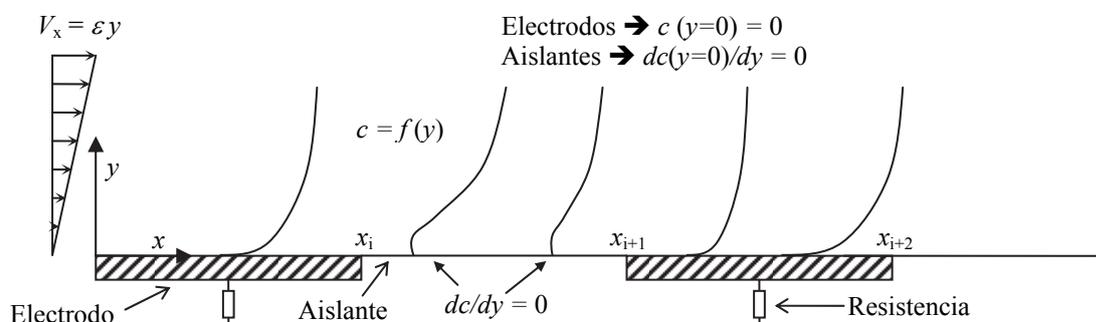
**Figura III-19.** Comparación teórica entre la distribución de corriente local y la obtenida por diferentes arreglos de múltiples electrodos, para una reacción controlada por transferencia de materia.

En la Figura III-19 se observa, a modo de ejemplo, la curva teórica de distribución de corriente adimensionalizada con control por transferencia de materia, cociente entre Ecuaciones (VI.27) y (VI.28) del Capítulo VI, como línea continua. Mientras que los símbolos representan valores medios adimensionalizados en cada segmento, calculados por integración del mencionado cociente, para un electrodo segmentado en 3, 10 y 25 segmentos respectivamente. Puede observarse que solo existe un error apreciable en el primer segmento de cada uno.

Se concluye que 25 segmentos son adecuados para obtener coeficientes de transferencia de materia en un reactor electroquímico de placas paralelas vacío. Más aún, según el análisis propuesto se obtendrá menor error para distribuciones menos marcadas como las existentes cuando se utilizan promotores de turbulencia o canales convergentes.

### III.5.b Influencia de las inserciones aislantes entre cada electrodo

Otro fenómeno se da cuando la longitud de los electrodos segmentados es comparable a la del espacio aislante utilizado entre ellos. Esta situación fue analizada por algunos autores [13-16] y se fundamenta en el hecho de que al existir un espacio aislante entre dos segmentos, la capa límite difusiva se verá afectada provocando que el perfil de concentración dentro de la misma se uniformice, situación mostrada en la Figura III-20.



**Figura III-20.** Modificación de los perfiles de concentración debido a la existencia de inserciones aislantes entre los electrodos.

Al llegar al segmento ubicado aguas abajo la corriente será mayor a la que se obtendría en un electrodo no segmentado, como consecuencia de que la derivada de la concentración normal al electrodo es mayor.

Mediante el trabajo de Wein y Wichterle [14] es posible establecer que el error, expresado en tanto por uno, en la corriente alcanzada respecto de la que se obtendría de existir un electrodo no segmentado puede ser calculado mediante la siguiente aproximación:

$$\text{Error} = \frac{(x_{i+2}^{2/3} - x_i^{2/3})}{(x_{i+2}^{2/3} - x_{i+1}^{2/3})} - \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} \frac{(x_{i+1} - x_i)^{4/3}}{x_i^{1/3} (x_{i+2}^{2/3} - x_{i+1}^{2/3})(x_{i+2} - x_i)^{1/3}} - 1 \quad (\text{III.2})$$

Donde  $x_i$ ,  $x_{i+1}$  y  $x_{i+2}$  están dados en la Figura III-20. Bajo la hipótesis de que la longitud del electrodo sea mucho mayor a la del segmento aislante.

Se ha encontrado mediante la aplicación de la Ecuación (III.2) que el error máximo en la determinación de coeficientes de transferencia de materia, como consecuencia del uso de electrodos segmentados, para las configuraciones utilizadas en la presente tesis es del orden del 4 %. Lo que representa un valor admisible para los coeficientes de transferencia de materia informados en la bibliografía.

### ***III.5.c Influencia de las resistencias calibradas utilizadas para medir la corriente por segmento***

La introducción de resistencias calibradas para poder medir indirectamente la corriente que circula por cada segmento puede influenciar la medida cuando el valor es muy grande respecto de los otros términos del balance de voltaje. Así, resistencias muy grandes producirán una uniformización de la distribución de corriente. En el caso que nos atañe, el balance de voltaje involucra los siguientes términos:

$$\Delta U = U^0 + \eta_a + |\eta_c| + I \left( R_{\text{solución}} + \sum_{\text{paralelo}} R_{\text{calibradas}} \right) \quad (\text{III.3})$$

La Ecuación (III.3) puede reemplazarse por las siguientes aproximaciones:

$$\Delta U \approx 0,15 + 0,5 + 1,85 \frac{nFcDA}{d_h^{2/3} L^{1/3}} (\text{ReSc})^{1/3} \left( \frac{d_h}{2\kappa A} + \frac{R}{N} \right) \quad (\text{III.4})$$

Donde el último término dentro del paréntesis representa la suma de  $N$  resistencias,  $R$ , de igual valor en paralelo.

La Tabla III-8 informa valores medios, concernientes a la Ecuación (III.4), de las variables utilizadas en la presente tesis. Se obtiene un  $\Delta U$  aproximado de 0,95 V por lo que el efecto de la caída de potencial de las resistencias calibradas sobre el voltaje de celda es de alrededor del 0,4 %. Se concluye que las resistencias utilizadas en la presente tesis no introducen errores apreciables a las mediciones posibilitando el correcto cálculo de las corrientes existentes en cada segmento.

**Tabla III-8.** Variables utilizadas en la Ecuación (III.4).

Variable	Valor	Unidades
$\kappa$	92	mS cm <sup>-1</sup>
$d_h$	8	mm
$R$	0,58	$\Omega$
$N$	25	--
$n$	1	--
$c$	10	mol m <sup>-3</sup>
Re	1000	--
Sc	1617	--
$L$	0,25	m
$A$	0,025	m <sup>2</sup>
$D$	$8,1 \times 10^{-10}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>

#### III.5.d Influencia del flujo migracional

Según el análisis teórico presentado por Newman [17] y confirmado experimentalmente por Saraç y col. [6], la contribución de la corriente migracional a la corriente total obtenida en los experimentos desarrollados en la presente tesis posee una influen-

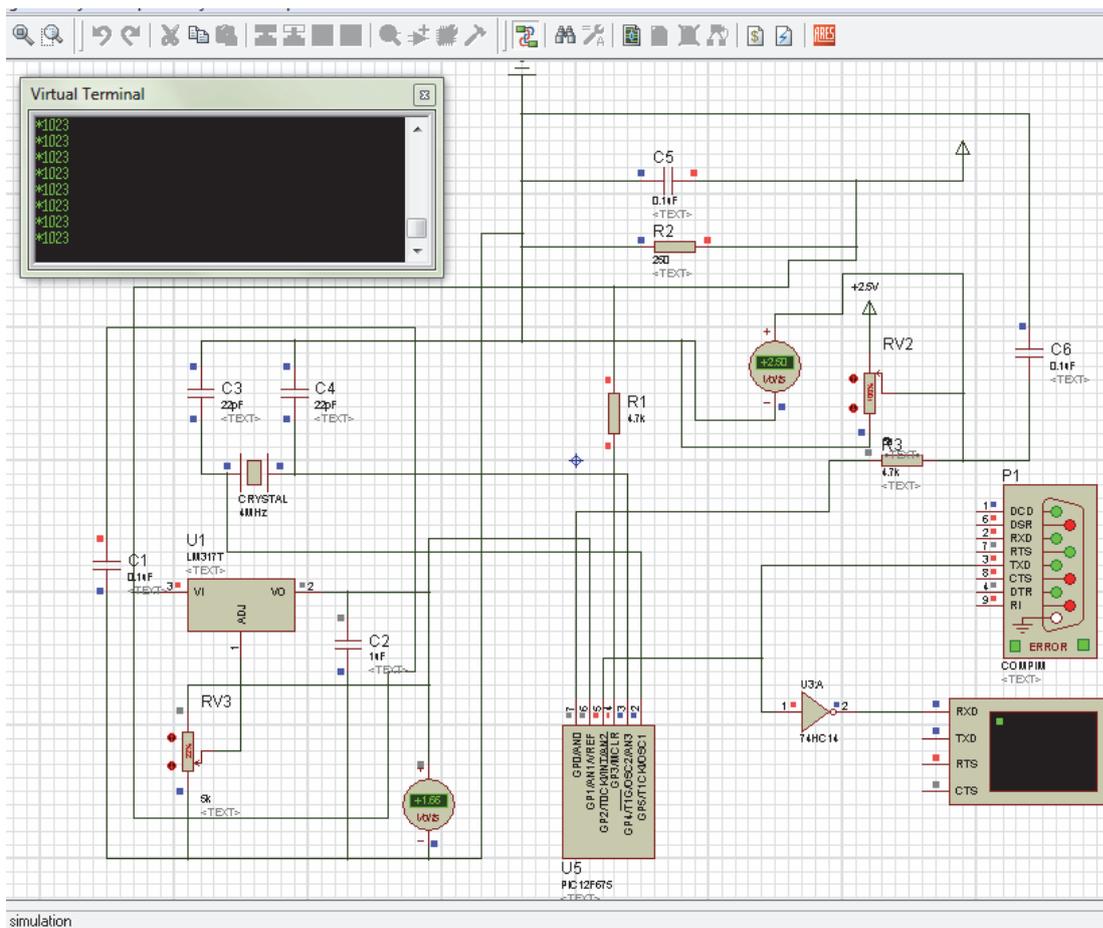
cia menor al 0,8 % para el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia correspondientes al electrolito número 1, mientras que se han encontrado errores del 4 % para el electrolito número 2. Éste último fue utilizado en pocos experimentos debido a las explicaciones dadas en el punto III.4. Por lo que se concluye que la relación entre las concentraciones de electrolito soporte y reactivo es adecuada.

### **III.6 Conclusiones**

- ✓ Es muy importante contar con experiencia en el diseño de equipos experimentales ya que tal formación permite la planificación de nuevos experimentos, posibilitando la obtención de mejores resultados.
- ✓ Como se evidencia en el punto III.4, siempre se deben consultar las condiciones experimentales dadas en la bibliografía con el objetivo de encontrar las situaciones óptimas que se adapten a necesidades propias.
- ✓ Como se evidencia en el punto III.5, el diseño de experimentos adecuados no es una tarea trivial, se deben tener precauciones con las diferentes fuentes de error y posibles interpretaciones.
- ✓ Además del diseño de los equipos, se presentan el cálculo y la construcción de herramientas adicionales que posibilitan la medición de variables experimentales de interés. En ciertas circunstancias, se requiere de aplicaciones específicas no existentes comercialmente por lo que el conocimiento y la capacidad de desarrollar estos dispositivos son de gran valor.

### III.7 Apéndice III-A: Adquisidor de Datos

Como consecuencia de que en el laboratorio se utilizan muchas herramientas complementarias a la hora de medir ciertas variables, situación que mejora la calidad de los datos experimentales y el trabajo requerido a la hora del procesamiento de los mismos, entre ellas algunas son electrónicas, y debido a que existen numerosas necesidades de aplicación personalizada. Se procedió a estudiar nociones básicas sobre la construcción de estos dispositivos. Así, se desarrolló un adquisidor de datos casero con su correspondiente software, que sirvió para mejorar algunos de los aspectos que poseían los equipos existentes en el laboratorio. Debido a la versatilidad y bajo costo, es posible sin muchas modificaciones extender los resultados a varios canales de toma de información, ocho por circuito integrado.

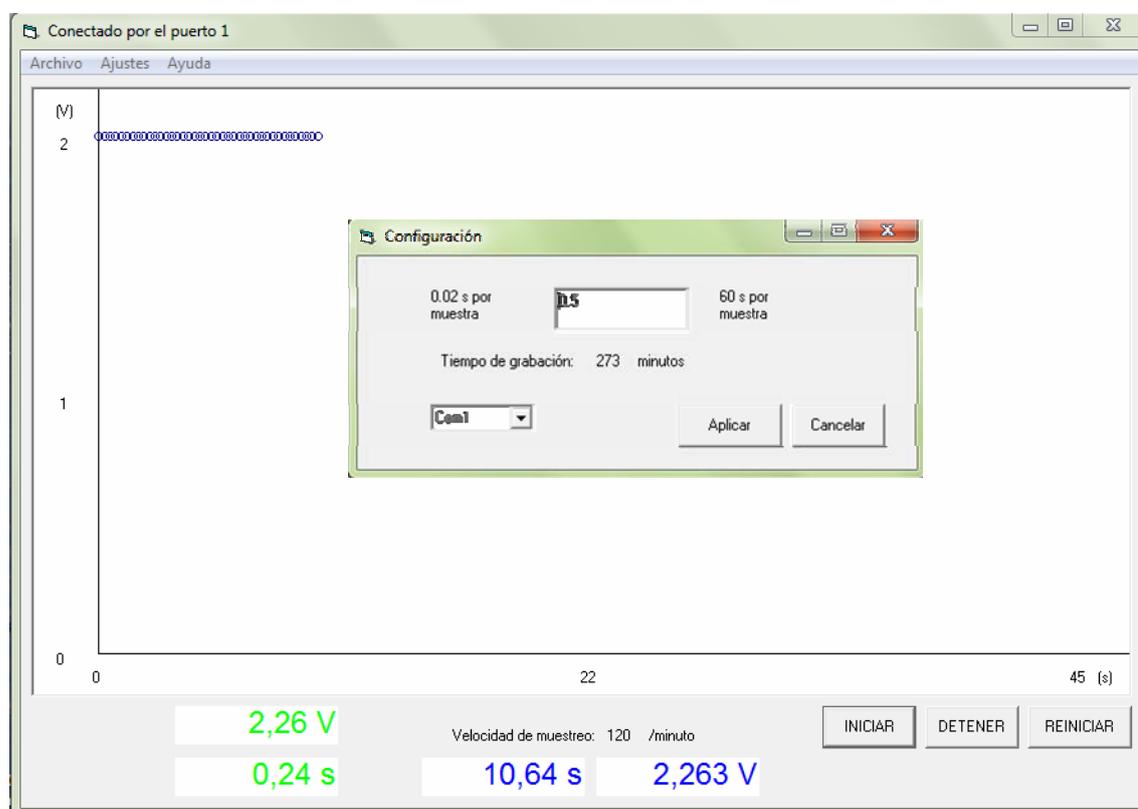


**Figura III-A.1.** Simulación con Proteus®, mostrando los elementos de circuito y las condiciones de operación.

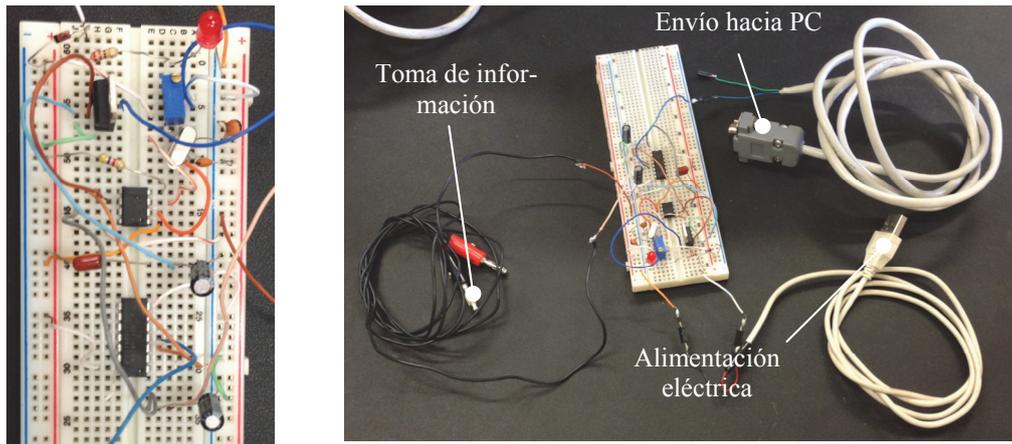
La Figura III-A.1 muestra un diagrama esquemático del circuito electrónico, el cual fue testado previamente con el software de simulación PROTEUS<sup>®</sup>, que permite predecir el funcionamiento de la placa previo a la prueba física en la protoboard.

La programación del controlador micro-programable [18], se realizó mediante el software PROTON Basic<sup>®</sup> (<http://www.crownhill.co.uk/index.php>), a partir del código de programación mostrado en el Apéndice III.8-B.1.

La interfase con la computadora se hizo mediante el lenguaje de programación Visual Basic 6.0 [19]. En la Figura III-A.2 se muestra la ventana principal y en el Apéndice III.8-B.2 el código de programación. La conexión entre la placa adquisidora y cualquier PC con Windows en alguna de sus ediciones se realizó mediante puerto serie RS-232, debido a que es más económico que el puerto USB y permite compatibilidad con todas las versiones de Windows, lo que da robustez al proyecto.

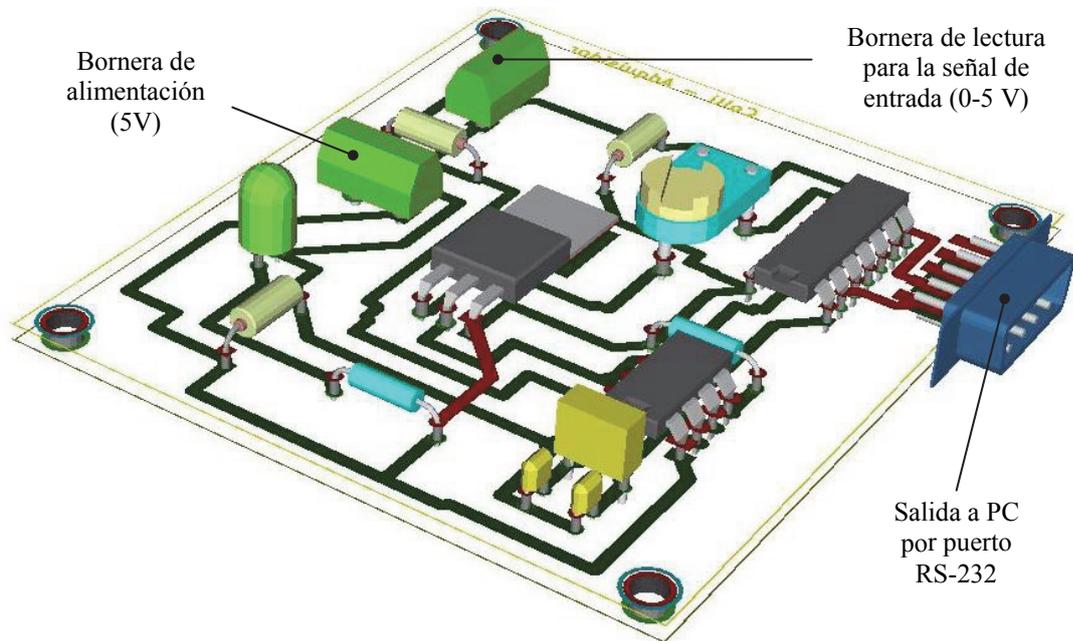


**Figura III-A.2.** Ventana principal y secundaria del software generado para comandar el adquisidor de datos.



**Figura III-A.3.** Fotografías del adquisidor montado en la protoboard.

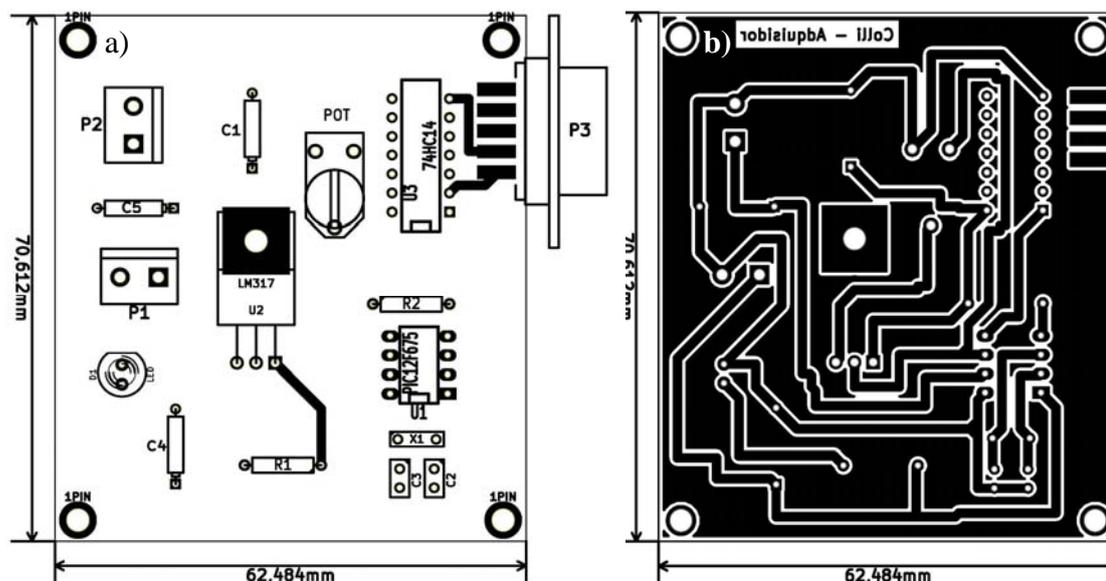
La Figura III-A.3 muestra dos fotografías del adquisidor de datos montado sobre la placa protoboard. El mismo, fue testado satisfactoriamente en comparación a los equipos existentes en el laboratorio. Adicionalmente, con él, se llevaron a cabo a algunos de los experimentos de medición de DTR.



**Figura III-A.4.** Imagen de la plaqueta adquisidora de datos, con los elementos de circuito mostrados en la Figura III-A.3, diseñada con el software libre KiCad.

La Figura III-A.4 muestra una imagen en tres dimensiones de la placa adquisidora, diseñada con el software libre, multiplataforma, para desarrollo de circuitos impresos KiCad (<http://www.kicad-pcb.org>). En ella se muestran todos los elementos utilizados en la protoboard, Figura III-A.3.

La Figura III-A.5 a) muestra la ubicación de cada elemento con su correspondiente numeración, la cual es detallada en la Tabla III-A.1. La Figura III-A.5 b) informa las pistas de cobre que sirven de conexión entre cada elemento. En ambas se dan las medidas físicas reales. Así, la información es suficiente para la construcción de un adquirente de datos de bajo costo para la medición de un voltaje en corriente continua entre 0 y 5 V, como la proveniente de muchos equipos existentes, con una resolución de 10 bits y tiempo de muestreo igual a 100 mps. Para la realización de la misma, se debe tomar la Figura III-A.5, llevarla a escala 1:1 e imprimirla en una impresora láser utilizando papel ilustración. Posteriormente se utilizará el método de transferencia térmica o del insulado [20] sobre una placa de cobre virgen que puede ser adquirida en cualquier casa de electrónica.



**Figura III-A.5.** Diseño de la plaqueta de circuitos para el adquirente de datos realizada con el software libre KiCad. a) Esquema de los componentes informados en la Tabla III-A.1. b) Esquema de las conexiones, pistas, de cada elemento.

**Tabla III-A.1.** Elementos de circuito, mostrados en la Figura III-A.5 a), utilizados para la construcción del adquisidor casero.

Elemento nº	Nomenclatura en fig. III-A.5 a)	Valor	Propiedades
1	C1	47 $\mu$ F	Capacitor
2	C2	22 pF	Capacitor
3	C3	22 pF	Capacitor
4	C4	100 nF	Capacitor
5	C5	1 $\mu$ F	Capacitor
6	D1	--	Led Rojo 5 mm
7	P1	5 V	Bornera de alimentación
8	P2	0 - 5 V	Bornera de lectura
9	P3	--	DB9 a RS232
10	R1	220 $\Omega$	Resistencia
11	R2	4,7 k $\Omega$	Resistencia
12	POT	5 kohm	Potenciómetro
13	U1	PIC12F675	Microcontrolador programable
14	U2	LM317T	Regulador de voltaje
15	U3	74HC14	Schmitt trigger
16	X1	4 Mhz	Cristal

### III.8 Apéndice III-B: Programas utilizados para el adquisidor

#### III.8-B.1 Código fuente para microcontrolador

```

-----
Device = 12F675 '(http://ww1.microchip.com/downloads/en/devicedoc/41190c.pdf).
Xtal 4          'defino la frecuencia del oscilador externo = Mhz
All_Digital true
Adin_Res = 10   'defino la resolución = bits
Adin_Tad = 8_FOSC 'defino la frecuencia del reloj
Adin_Stime = 50 'carga capacitor micro s

ANSEL = %00010011 ' pagina 46 datasheet      Bit 7-6-5-4-3-2-1-0
ANSEL = %00100011
ADCON0 = %11000011 'pagina 45 datasheet      Bit 7-6-5-4-3-2-1-0
Dim canal0 As Word 'variable almacenaje resultado conversión del ca-
nal 0

DelayMS 1000    ' pausa para estabilización
inicio:
    canal0 = ADIn 0 'lee el canal A0 y lo almacena en canal0
    SerOut PORTB.2, 188, ["*", Dec4 canal0, 13]
    DelayMS 15
    GoTo inicio
End
-----

```

#### III.8-B.2 Código fuente para PC

```

-----ventana principal -----
Option Explicit
Private Declare Function getTime Lib "winmm.dll" () As Long 'timer
Private Declare Function timeBeginPeriod Lib "winmm.dll" (ByVal uPeriod As Long) As Long
'Private Declare Sub Sleep Lib "kernel32" (ByVal dwMilliseconds As Long) ' anda muy lento
'Private Declare Function GetTickCount Lib "kernel32" () As Long ' timer

Dim dtStart As Double
Dim StartTime As Long, NextFrameTime As Long
Public Interval As Integer
Dim i As Integer, j As Integer, k As Integer, g As Integer, m As Integer
Dim vector(32767, 2) As String, xygrafica(260, 2) As String, Vmax As String, Tmax As String
Dim Cadena As String, V As String, Xmax As String, Xmin As String, Ymax As String

Private Sub Form_Load()
    Interval = 500
    'MSComm1.PortOpen = True
    'MSComm1.CommPort = 1
    'MSComm1.PortOpen = True 'Abre el puerto seleccionado
    'determina: 4800-Velocidad en Baudios, N-No utiliza ninguna paridad,
    '8-Cantidad de bits de envio y recepcion por paquete, 1-Determina los bits de parada
    'MSComm1.Settings = "9600,N,8,1"
    'MSComm1.InputLen = 0 'lee todo el buffer de entrada para que quede vacio
    'Me.Caption = "Conectado por el puerto " & MSComm1.CommPort

```

```

Form1.Caption = "Desconectado"
Text4.Text = 1000 / Interval * 60

'grafica inicial
Timer1.Enabled = False
Form2.Combo1.AddItem "Com1"
Form2.Combo1.AddItem "Com2"
Form2.Combo1.AddItem "Com3"
Form2.Combo1.ListIndex = 0
End Sub

Private Sub MSComm1_OnComm()
Dim xx As String
Cadena = MSComm1.Input
If Len(Cadena) = 6 Then
V = Mid(Cadena, 2, 4) * 2.5 / 1023
xx = Format(V, "0.000")
RichTextBox2.SelStart = 0
RichTextBox2.Span xx
RichTextBox2.SelAlignment = rtfRight
RichTextBox2.SelFontName = "Arial"
RichTextBox2.SelFontSize = 18
RichTextBox2.SelColor = RGB(0, 0, 255) 'blue
RichTextBox2.Text = xx & " V"

End If
End Sub

Private Sub Command1_Click()
Timer1.Enabled = True
i = 0
k = 0
Ymax = 0.5
Vmax = Format(V, "0.00") 'Round(Val(V), 3)
Tmax = 0
dtStart = timeGetTime

timeBeginPeriod 1 'switch resolution to 1 ms
Do
'DoEvents
StartTime = timeGetTime
NextFrameTime = Interval + StartTime
' The main code goes here; e.g. a new frame in the animation
vector(i, 1) = (timeGetTime - dtStart) / 1000 'Format((timeGetTime - dtStart) / 1000, "#####0.00")
'contador / 1000 'Text1.Text & vbCrLf & contador / 1000
vector(i, 2) = Format(V, "0.000") 'Round((Val(V) / 1023) * 2, 3)
i = i + 1
DoEvents
Do While timeGetTime < NextFrameTime
DoEvents
If timeGetTime + 5 < NextFrameTime Then
TimeDelay (NextFrameTime - (timeGetTime + 5)) / 1000
End If
Loop
Loop Until g = 1
End Sub

Private Sub Command2_Click()
'Command1.Enabled = False
g = 1

```

```

    Timer1.Enabled = False
End Sub
Private Sub Command3_Click()
    g = 0
    i = 0
    j = 0
    k = 0
    Picture1.Cls 'borrar
    dtStart = timeGetTime
End Sub

Private Sub Conf_Click()
    Form2.Show
End Sub

Private Sub Timer1_Timer()
    Dim x As String
    xygrafica(k, 1) = (timeGetTime - dtStart) / 1000
    xygrafica(k, 2) = Format(V, "0.00") 'Round(Val(V), 3) 'Format(V, "0.000")

    x = Format(xygrafica(k, 1), "#####0.00")
    RichTextBox1.SelStart = 0
    RichTextBox1.Span x
    RichTextBox1.SelAlignment = rtfRight
    RichTextBox1.SelFontName = "Arial"
    RichTextBox1.SelFontSize = 18
    RichTextBox1.SelColor = RGB(0, 0, 255) 'blue
    RichTextBox1.Text = x & " s"

    ' para mostrar el maximo

    If xygrafica(k, 2) > Vmax Then
        Vmax = xygrafica(k, 2)
        Tmax = x
    End If

    RichTextBox3.SelStart = 0
    RichTextBox3.Span Vmax
    RichTextBox3.SelAlignment = rtfRight
    RichTextBox3.SelFontName = "Arial"
    RichTextBox3.SelFontSize = 18
    RichTextBox3.SelColor = RGB(0, 255, 0) 'verde
    RichTextBox3.Text = Vmax & " V"

    RichTextBox4.SelStart = 0
    RichTextBox4.Span Tmax
    RichTextBox4.SelAlignment = rtfRight
    RichTextBox4.SelFontName = "Arial"
    RichTextBox4.SelFontSize = 18
    RichTextBox4.SelColor = RGB(0, 255, 0) 'verde
    RichTextBox4.Text = Tmax & " s"

    'grafica
    If Ymax < xygrafica(k, 2) Then
        Ymax = xygrafica(k, 2)
    End If
    Xmax = xygrafica(k, 1)
    Xmin = xygrafica(0, 1)
    If Xmax < 45 Then

```

```

Xmax = 45
End If

Picture1.Cls 'borrar
Picture1.Scale (Xmin - 3, Ymax * 1.09)-(Xmax + 3, -0.08 * Ymax) '(x1,y1) (x2,y2)
Picture1.Line (Xmin, 0)-(Xmax + 3, 0)
Picture1.Line (Xmin, Ymax * 10)-(Xmin - 0.02, 0)

Picture1.CurrentX = Xmin - 0.5 '-0.03 * Xmax
Picture1.CurrentY = -0.03 * Ymax
Picture1.Print Round(Val(Xmin), 1) ' "0"
Picture1.CurrentX = Xmax
Picture1.CurrentY = -0.03 * Ymax
Picture1.Print Round(Val(Xmax))
Picture1.CurrentX = (Xmin - 0.5) * 0.5 + Xmax * 0.5 'Xmax
Picture1.CurrentY = -0.03 * Ymax
Picture1.Print Round(Val(0.5 * Xmax))

Picture1.CurrentX = Xmax + 1.5
Picture1.CurrentY = -0.03 * Ymax
Picture1.Print "(s)"

Picture1.CurrentX = Xmin - 2 '-0.04 * Xmax
Picture1.CurrentY = 0.01
Picture1.Print "0"

Picture1.CurrentX = Xmin - 2 '-0.04 * Xmax
Picture1.CurrentY = Ymax * 0.5
Picture1.Print Round(Val(Ymax * 0.5), 1)
Picture1.CurrentX = Xmin - 2 '-0.04 * Xmax
Picture1.CurrentY = Ymax
Picture1.Print Round(Val(Ymax), 1)

Picture1.CurrentX = Xmin - 2 '-0.04 * Xmax
Picture1.CurrentY = Ymax * 1.065
Picture1.Print "(V)"

For k = 0 To k - 1 Step 1
    Picture1.Circle (xygrafica(k, 1), xygrafica(k, 2)), 0.004 * (Xmax - Xmin), QBColor(1)
Next
k = k + 1
If k > 170 Then
    k = 170
    For k = 0 To k - 1 Step 1
        xygrafica(k, 1) = xygrafica(k + 1, 1)
        xygrafica(k, 2) = xygrafica(k + 1, 2)
    Next
End If

End Sub

Private Sub open_Click()
    MsgBox "Opción en construcción"
End Sub

Private Sub print_Click()
    Set Printer = Printers(0)
    MsgBox "Opción en construcción"
End Sub

```

```

Private Sub save_Click()
On Error GoTo FileError
    CommonDialog1.DialogTitle = "Guardar"
    CommonDialog1.DefaultExt = ".txt"
    CommonDialog1.InitDir = "c:usuarios\sandungo\escritorio"
    CommonDialog1.ShowSave
    Open CommonDialog1.FileName For Output As #1 'Directorio del archivo.
'inicio bucle de carga del vector
    For i = 0 To i - 1
        Print #1, i & vbTab & vector(i, 1) & vbTab & vector(i, 2) ' grabar en archivo
    Next i
    Close #1

    MsgBox "El archivo se ha guardado en exitosamente en: " & CommonDialog1.FileName
    Exit Sub
FileError:
    MsgBox "¡Error al guardar el archivo!"
End Sub

Private Sub exit_Click()
    End
End Sub

Function TimeDelay(Delay As Double)
    Dim PauseTime, Start
    PauseTime = Delay ' Set duration.
    Start = Timer ' Set start time.
    Do While Timer < Start + PauseTime
        DoEvents ' Yield to other processes.
    Loop
End Function 'Just insert "Timedelay XX" Where XX = the amount of delay time you need.

```

-----ventana secundaria-----

```

Option Explicit
Private Sub Text1_Change()
    Text2.Text = Round(Val(Text1.Text) * 32767 / 60)
End Sub

Private Sub Command1_Click()
    Form1.Interval = 1000 * Val(Text1.Text)
    Form1.Text4.Text = 1000 / Form1.Interval * 60

'determina el puerto que hemos seleccionado
    If Form1.MSComm1.PortOpen = False Then
        If Combo1.ListIndex = 0 Then
            'Form1.MSComm1.PortOpen = False
            Form1.MSComm1.CommPort = 1
            Form1.MSComm1.PortOpen = True
        ElseIf Combo1.ListIndex = 1 Then
            'Form1.MSComm1.PortOpen = False
            Form1.MSComm1.CommPort = 2
            Form1.MSComm1.PortOpen = True
        Else
            'Form1.MSComm1.PortOpen = False
            Form1.MSComm1.CommPort = 3
            Form1.MSComm1.PortOpen = True
        End If
    End If

```

```
'MSComm1.PortOpen = True 'Abre el puerto seleccionado
'determina: 4800-Velocidad en Baudios, N-No utiliza ninguna paridad,
'8-Cantidad de bits de envio y recepcion por paquete, 1-Determina los bits de parada
  Form1.MSComm1.Settings = "4800,N,8,1"
'lee todo el buffer de entrada para que quede vacio
  Form1.MSComm1.InputLen = 0
'Abre el puerto seleccionado
  'Form1.MSComm1.PortOpen = True
  Form1.Caption = "Conectado por el puerto " & Form1.MSComm1.CommPort
End If
```

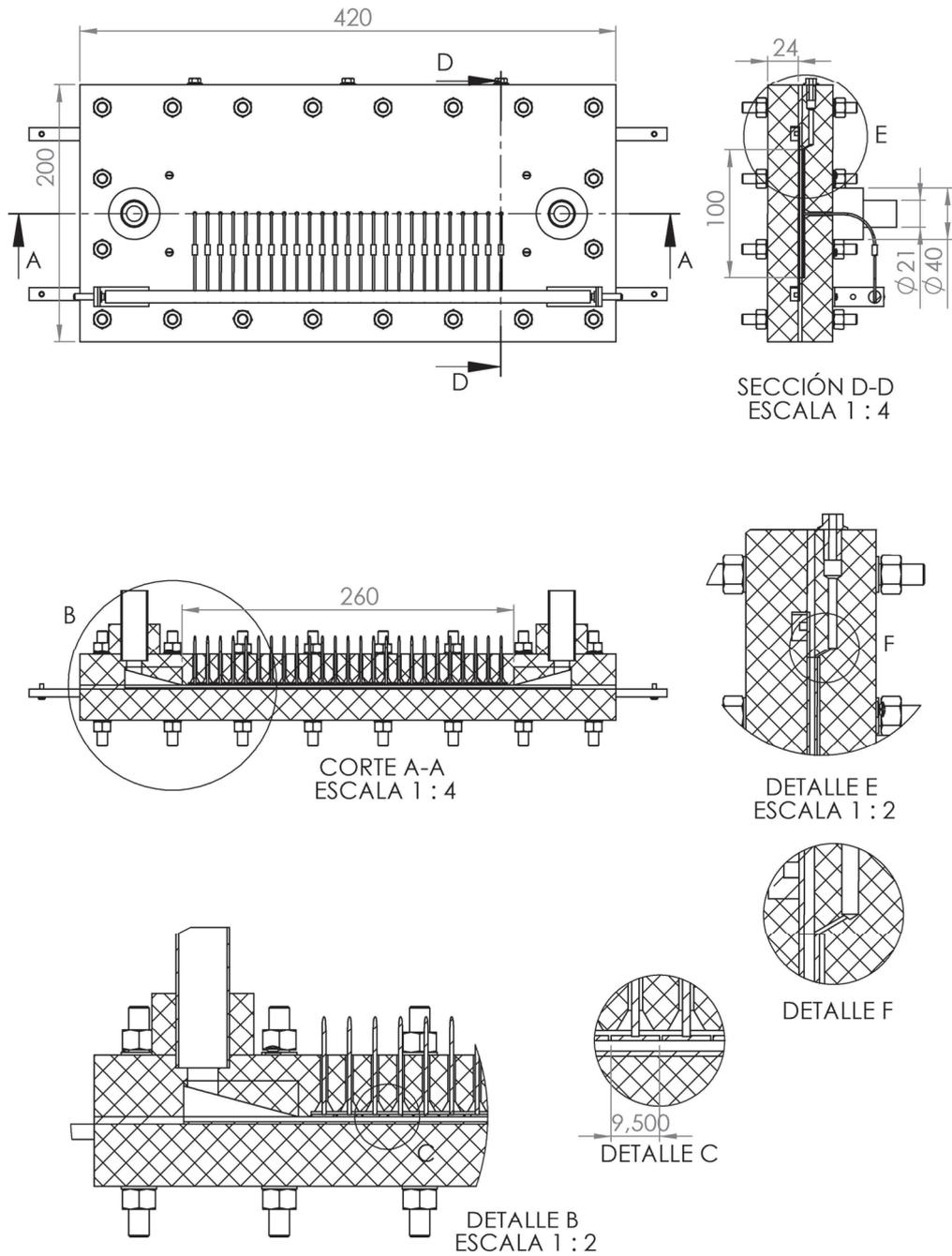
```
  Unload Me
End Sub
```

```
Private Sub Command2_Click()
  Unload Me
End Sub
```

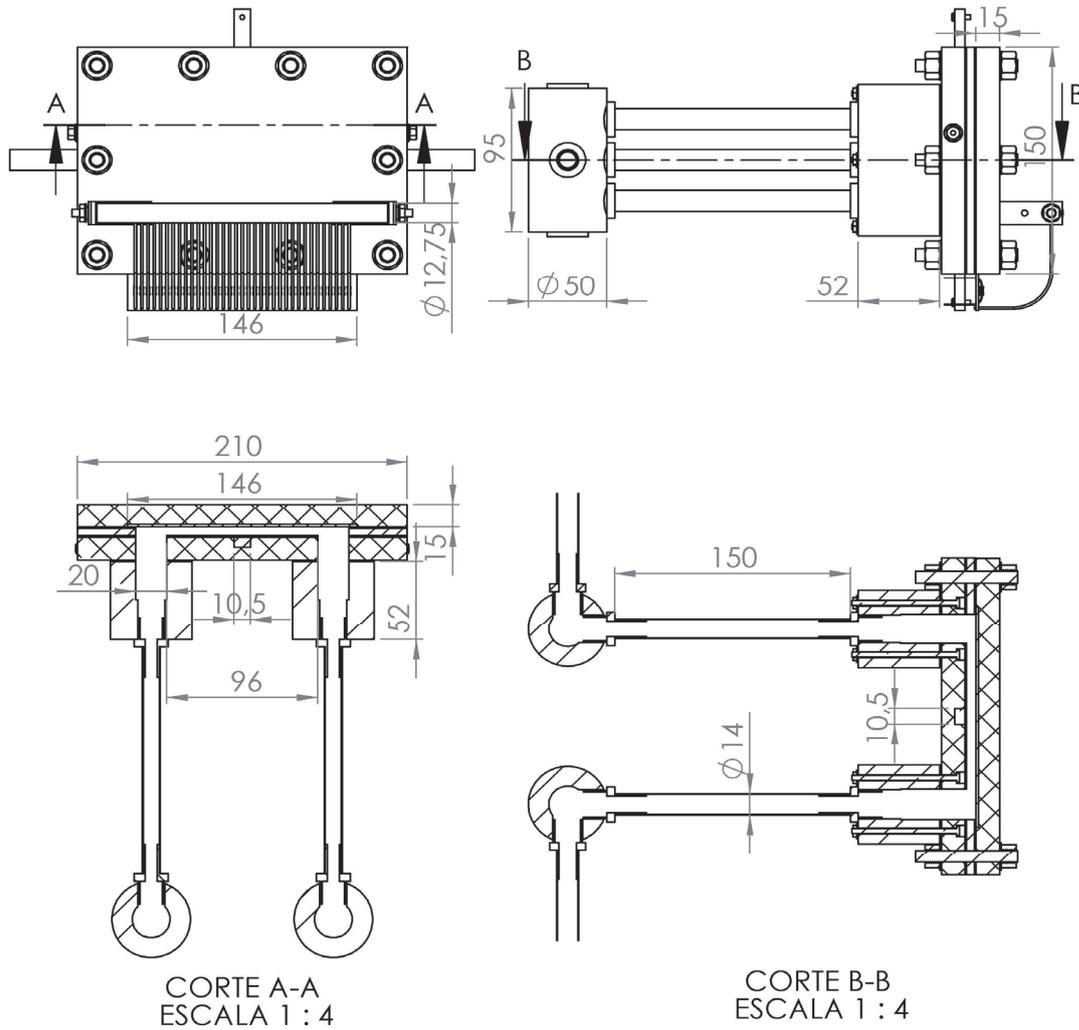
---

III.9 Apéndice III-C: Planos de los equipos

III.9-C.1 Reactor Electroquímico de placas paralelas CB-1



III.9-C.2 Reactor Electroquímico de placas paralelas CB-2



### III.10 Referencias bibliográficas

- [1] J.M. Bisang, Effect of mass transfer on the current distribution in monopolar and bipolar electrochemical reactors with a gas-evolving electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23** (1993) 966-74.
- [2] C.J. Brown, D. Pletcher, F.C. Walsh, J.K. Hammond, D. Robinson, Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser, *Journal of Applied Electrochemistry*, **22** (1992) 613-19.
- [3] S.J.C. Cleghorn, C.R. Derouin, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, A printed circuit board approach to measuring current distribution in a fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28** (1998) 663-72.
- [4] M. Kelm, I. Pashalidis, J.I. Kim, Spectroscopic investigation on the formation of hypochlorite by alpha radiolysis in concentrated NaCl solutions, *Applied Radiation and Isotopes*, **51** (1999) 637-42.
- [5] U. Landau, Determination of laminar and turbulent mass transport rates in flow cells by the limiting current technique, *AIChE Symposium Series*, **77** (1981) 75-87.
- [6] H. Saraç, M.A. Patrick, A.A. Wragg, Physical properties of the ternary electrolyte potassium ferri-ferrocyanide in aqueous sodium hydroxide solution in the range 10–90°C, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23** (1993) 51-55.
- [7] A.J. Arvía, S.L. Marchiano, J.J. Podestá, The diffusion of ferrocyanide and ferricyanide ions in aqueous solutions of potassium hydroxide, *Electrochimica Acta*, **12** (1967) 259-66.
- [8] T.F. Irvine, J.J.P. Hartnett, *Advances in heat transfer*, Elsevier Science, 1971.
- [9] J.R. Selman, C.W. Tobias, Mass-Transfer Measurements by the Limiting-Current Technique, in: T.B. Drew, G.R. Cokelet, J.W. Hoopes, T. Vermeulen (eds.) *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, 1978, pp. 211-318.
- [10] J.R. Selman, Techniques of mass-transfer measurement in electrochemical reactors, *AIChE Symposium Series*, **77** (1981) 88-102.
- [11] W.M. Taama, R.E. Plimley, K. Scott, Influence of supporting electrolyte on ferricyanide reduction at a rotating disc electrode, *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 549-51.
- [12] D.A. Szánto, S. Cleghorn, C. Ponce-de-León, F.C. Walsh, The limiting current for reduction of ferricyanide ion at nickel: The importance of experimental conditions, *AIChE Journal*, **54** (2008) 802-10.

- [13] V. Sobolík, O. Wein, O. Gil, B. Tribollet, Three-segment electrodiffusion probes for measuring velocity fields close to a wall, *Experiments in Fluids*, **9** (1990) 43-48.
- [14] O. Wein, K. Wichterle, Theory of segmented electrodiffusion probes: the effect of insulating insertions, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **54** (1989) 3198-212.
- [15] O. Wein, V. Sobolík, Theory of direction sensitive probes for electrodiffusion measurement of wall velocity gradients, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **52** (1987) 2169-80.
- [16] W.J. Albery, S. Bruckenstein, Ring-disc electrodes. Part 2.-Theoretical and experimental collection efficiencies, *Transactions of the Faraday Society*, **62** (1966) 1920-31.
- [17] J. Newman, Effect of Ionic Migration on Limiting Currents, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **5** (1966) 525-29.
- [18] O.E.B. Zapata, F.B. Zapata, *Microcontroladores PIC con programación PBP*, Rama Editorial, S.A., 2011.
- [19] S. Holzner, *Visual Basic 6 Programming Black Book (With Cd)*, Dreamtech Press, 2000.
- [20] M.P. Aparicio, *Diseño y desarrollo de circuitos impresos con KiCad*, Alfaomega Grupo Editor, México, 2010.

# Capítulo IV

Distribución de  
tiempos de residencia



## **IV.1 Introducción**

En este capítulo, el estudio del comportamiento hidrodinámico de los distintos equipos utilizados en la presente tesis se realizará por medio del método estímulo-respuesta propuesto por Danckwerts [1], en el cual la DTR es determinada a través de la inyección de un trazador inerte en la corriente de ingreso al mismo y la medición de la concentración en función del tiempo en la corriente de salida. Se analizará la influencia de las distintas variables involucradas en cada caso. La función respuesta es procesada con el objetivo de obtener los parámetros característicos del modelo que ha sido propuesto para representar al comportamiento hidrodinámico de cada equipo.

En los últimos años, un gran número de trabajos han sido publicados con respecto a la implementación del método, adquisición de datos, modelado matemático, y formas de hallar los parámetros de ajuste a partir de curvas de distribución de tiempos de residencia [2, 3].

## **IV.2 Discusión**

### ***IV.2.a Tiempo de inyección***

Una variable poco estudiada, cuando el estímulo es un pulso, es el tiempo de inyección del mismo. Richardson y Peacock [4] indican que la desviación de la idealidad del pulso es poco importante en la mayoría de los casos. Mientras que Westerterp y col. [2] y Levenspiel y col. [5, 6] sugieren que el tiempo de inyección debe ser mucho menor al tiempo de residencia del equipo para que el mismo se aproxime al ideal. En los trabajos mencionados no se dan criterios cuantitativos respecto de la idealidad del estímulo. Así, con el objetivo de ponderar la idealidad del pulso, se hicieron experimentos en un rango amplio de caudales, tipo de trazador, concentraciones y volumen de trazador inyectado, resumidos en la Tabla IV-1.

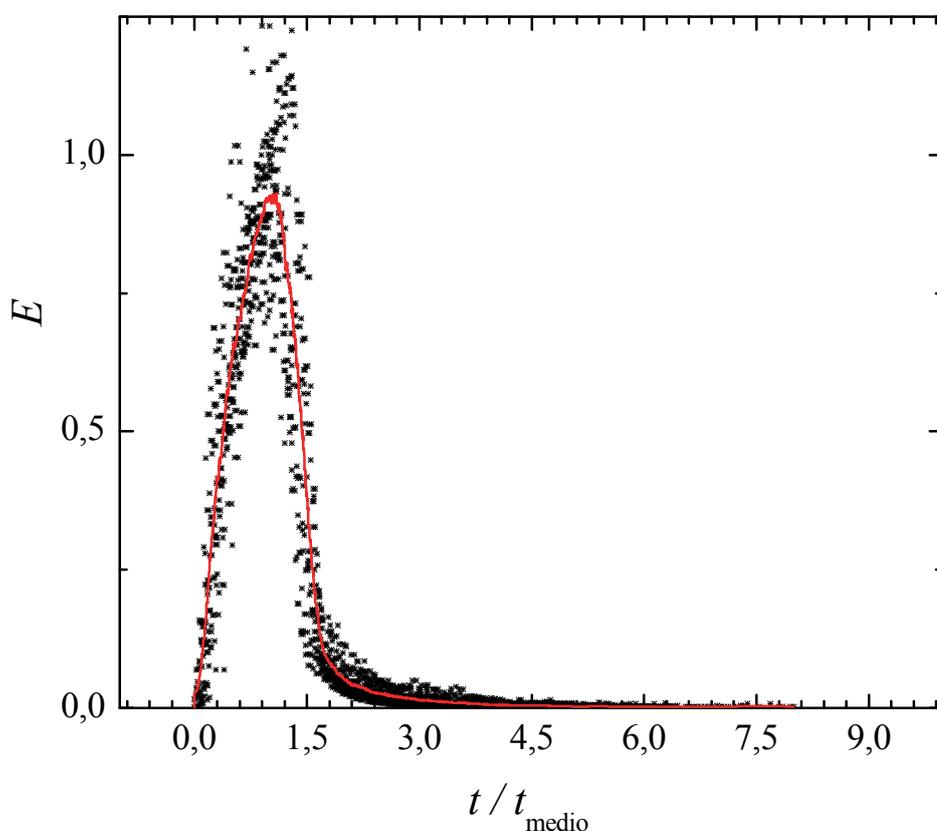
En la presente tesis, el pulso se generó mediante la inyección instantánea de una

cantidad dada de trazador. La variación de concentración de los trazadores utilizados con el tiempo fue medida en las cercanías de la inyección (inmediatamente antes del ingreso al reactor).

**Tabla IV-1.** Diferentes condiciones experimentales.

Trazador	Concentración	Volumen (mL)	Rango de caudal
NaOH	10 – 30% p.	0,2 – 2,5	0,5 – 6 L min <sup>-1</sup>
KCl	10% p. – sat.	0,2 – 2,5	0,5 – 6 L min <sup>-1</sup>

La conductividad del electrolito fue monitoreada por medio de una celda de conductividad, montada en una unión T. El conductímetro fue conectado a un multímetro digital o placa adquisidora, desarrollada en el período de la presente tesis, para obtener conductividad en función del tiempo. Se comprobó la existencia de una relación lineal entre la concentración y la conductividad en el rango de trabajo.

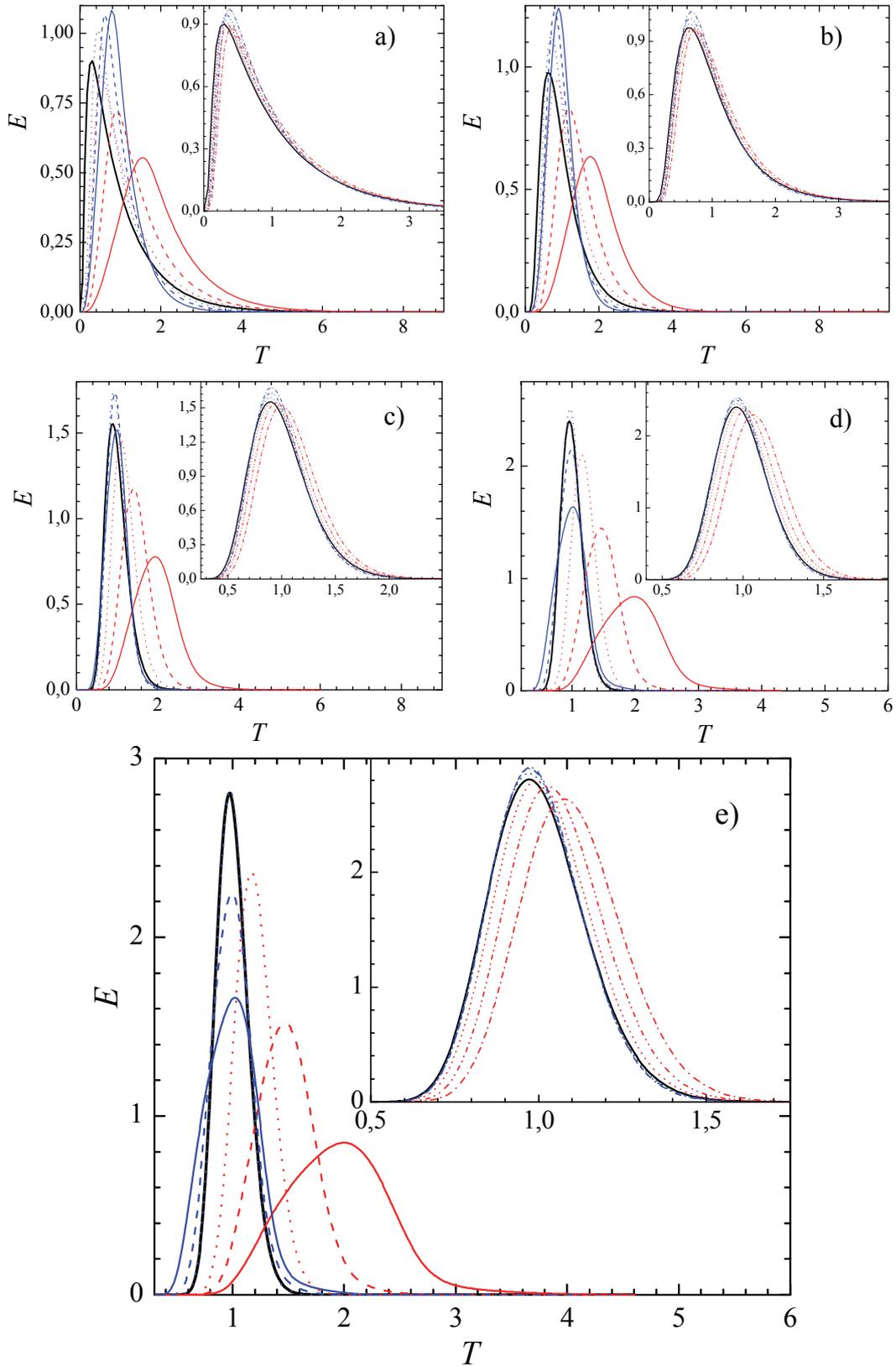


**Figura IV-1.** Curvas respuesta correspondiente al pulso no ideal generado con jeringa para diferentes trazadores, caudales y volúmenes de inyección.

Los resultados fueron normalizados y adimensionalizados teniendo en cuenta el tiempo medio de inyección, Figura IV-1. Se pudo ver que en todos los casos, independientemente del tipo de trazador, concentración o volumen, la curva posee aproximadamente la misma forma. Ello permite obtener la influencia que posee un pulso no ideal sobre la curva respuesta, más precisamente sobre el MDA, principal modelo estudiado en la presente tesis. Así, los resultados se utilizaron como condición de borde de la Ecuación (II.8),  $g(T)$ , para resolver numéricamente el modelo de dispersión axial, Ecuación (II.1), presentado en el Capítulo II.

La Figura IV-2 muestra una secuencia de curvas respuesta en orden ascendente de número de Pe. En cada una se representa la respuesta del modelo de dispersión axial con condiciones de borde cerradas si el pulso fuera ideal, en color negro, y la respuesta que se obtendría para el pulso mostrado en la Figura IV-1, tanto si es adimensionalizado por el tiempo de residencia del equipo, curvas rojas, como si se adimensionaliza con el tiempo medio del mismo, curvas azules. Los diferentes trazos representan distintas relaciones de tiempo de residencia-medio del reactor – tiempo medio del pulso,  $R_{tr} = \tau^r / t_{medio}^p$ , que para todos los números de Peclet fueron 1, 2, 5 en las gráficas principales y 10, 20 y 50 en los insertos.

A partir del presente análisis, una forma de observar cuantitativamente la no idealidad del pulso es comparando el tiempo medio,  $t_{medio}$ , con el tiempo de residencia,  $\tau$ . Tiempos de inyección demasiados grandes respecto del tiempo de residencia del reactor pueden ser detectados si se cumple al analizar la respuesta que  $t_{medio} > \tau$ . Levenspiel [7] indica que las razones por las que eso puede ocurrir son: la mala medición de volumen del equipo o caudal de fluido, que el trazador no sea inerte o no se satisfagan las condiciones de borde cerradas.



**Figura IV-2.** Comparación entre la DTR obtenida por un pulso real y uno ideal para diferentes números de Peclet. a)  $Pe = 1$ , b)  $Pe = 5$ , c)  $Pe = 25$ , d)  $Pe = 70$ , e)  $Pe = 100$ . Curva negra: respuesta al pulso ideal. Curvas rojas: respuesta al pulso real adimensionalizada por  $\tau$ . Curvas azules: respuesta al pulso real adimensionalizada por  $t_{medio}$ .  $R_{tr} = 1$  (continua), 2 (trazos), 5 (puntos). Inserto:  $R_{tr} = 10$  (trazo-punto), 20 (trazo-punto-punto), 50 (trazos-cortos).

En la Figura de contorno IV-3, se observan los resultados de la estimación del error entre la respuesta generada por el pulso ideal y aquella por el pulso real cuando es adimensionalizada por el tiempo medio del reactor ( $t_{\text{medio}}$ ), Ecuación (IV.1).

$$\psi = \int_0^{\infty} |E_{\text{ideal}}^{\text{pulso}} - E_{\text{noideal}}^{\text{pulso}}| dT \quad (\text{IV.1})$$

Puede verse que a medida que la dispersión es menor en un dado equipo,  $Pe \uparrow$ , es menos importante la relación  $R_{tr}$  al considerar un pulso ideal cuando se utiliza el modelo de dispersión axial, exceptuando  $R_{tr} < 4$ . Asimismo, a medida que aumenta la dispersión,  $Pe \downarrow$ , la mencionada relación se hace más importante.

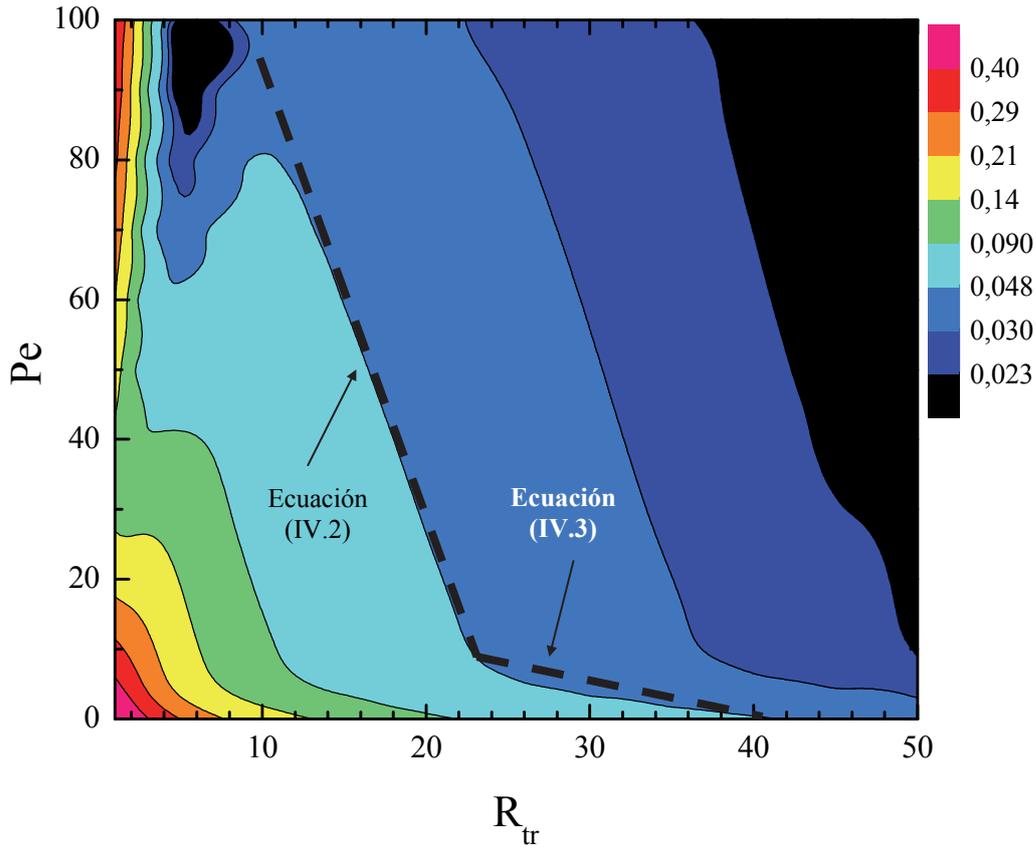
Con el objetivo de la evaluación correcta del número de  $Pe$  cuando utilizamos un pulso inyectado manualmente y para no cometer errores apreciables, se propone la utilización de la siguiente regla:

$$10 < Pe < 100 \quad R_{tr} \geq 24 - 0,16 Pe \quad (\text{IV.2})$$

$$0,1 < Pe < 10 \quad R_{tr} \geq 42 - 2 Pe \quad (\text{IV.3})$$

La cual no es estrictamente cumplida en algunos trabajos existentes [8].

El tiempo medio del pulso puede obtenerse por experimentación, midiendo la DTR a la entrada del equipo para un dado caudal, jeringa, tipo y cantidad de trazador o estimarse como la mitad de tiempo que lleva hacer la inyección, ya que en los experimentos realizados en la presente tesis el tiempo medio fue independiente del caudal y sólo presentó dependencia con el volumen inyectado. De esta forma, teniendo una idea del tiempo de residencia tanto del equipo como el del pulso, se puede estimar el error obtenido para un determinado número de  $Pe$ . O conociendo aproximadamente el número de  $Pe$  a obtener y las condiciones de trabajo del equipo, calcular el máximo tiempo de inyección como dos veces el tiempo medio del pulso a partir de la Ecuaciones (IV.2) y (IV.3).



**Figura IV-3.** Diagrama de contorno representando la influencia de la no idealidad en el pulso cuando se utiliza el modelo de dispersión axial.

Finalmente, cuando el  $Pe > 100$ . Sólo basta con medir los momentos de primer y segundo orden del pulso, DTR a la entrada del equipo, y de la curva respuesta e introducirlos en la Ecuación (IV.4):

$$Pe > 100 \quad \frac{\sigma_{\text{salida}}^2 - \sigma_{\text{entrada}}^2}{(t_{\text{medio}}^{\text{salida}} - t_{\text{medio}}^{\text{entrada}})^2} = \frac{2}{Pe} \quad (\text{IV.4})$$

El error de esta aproximación es menor al 5 % [9].

#### **IV.2.b Distribución de Tiempos de Residencia (DTR)**

La DTR fue obtenida en forma similar a la descripción de la sección IV.2.a. Los equipos ensayados fueron montados en un circuito de recirculación de electrolito provisto de un reservorio que alimenta al reactor a través de una bomba centrífuga. Para

el control de flujo se utilizó un medidor de caudal y válvulas tal como se muestra en la Figura III-15 del Capítulo III. Todos los experimentos se realizaron a 30 °C.

Los datos experimentales fueron correlacionados por medio del método de los cuadrados mínimos pesados aplicado a las diferentes ecuaciones desarrolladas en el Capítulo II. Para cuantificar el acuerdo entre los modelos teóricos y los datos experimentales, se usó el valor cuadrático medio, definido en la Ecuación (IV.5),

$$MSE = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \gamma_i (E_i^t - E_i^{\text{exp}})^2 \quad (\text{IV.5})$$

donde N es el número de datos experimentales y los supraíndices “exp” y “t” denotan los valores experimentales y teóricos, respectivamente, el factor de peso es definido como:

$$\gamma_i = \frac{E_i^{\text{exp}}}{E_{\text{medio}}^{\text{exp}}} \quad (\text{IV.6})$$

**Tabla IV-2.** Condiciones experimentales utilizadas.

Equipo	Trazador	Volumen	Celda de conductividad	Constante de celda
B-1	NaOH 30 % p	0,2 mL	WTW (LTA 01)	0,144 cm <sup>-1</sup>
CB-1	NaOH 15 % p	0,1 mL	WTW (LTA 01)	0,144 cm <sup>-1</sup>
REPP III.2.b	KCl sat.	1 mL	WTW (TetraCon 96)	0,609 cm <sup>-1</sup>
REECR III.2.c	NaOH 30 % p	0,2 mL	WTW (LTA 01)	0,144 cm <sup>-1</sup>

En los siguientes datos experimentales, cada curva representa los valores suavizados de cinco experimentos independientes y el tiempo adimensional está referido al tiempo de residencia medio,  $t_{\text{medio}}$  (s), el cual fue calculado como:

$$t_{\text{medio}} = \frac{\int_0^{\infty} tc(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (\text{IV.7})$$

Los pulsos para los diferentes reactores electroquímicos utilizados, han sido realizados mediante las condiciones mostradas en la Tabla IV-2.

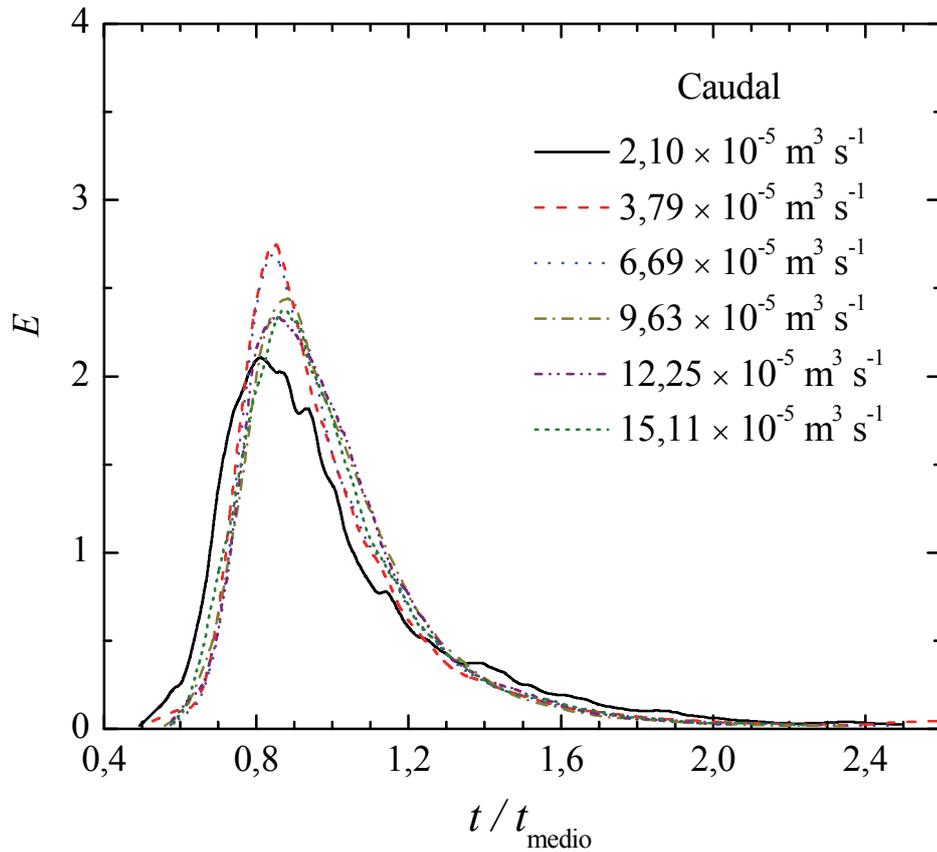
### *IV.2.b.1 Reactores electroquímicos de placas paralelas*

Los reactores electroquímicos de placas paralelas son frecuentemente utilizados en la práctica industrial, y reconocidos como equipos multipropósito en un rango amplio de procesos electroquímicos. Una de las estrategias habituales para incrementar el desempeño de estas unidades es el uso de obstáculos en el espacio inter-electrodo (promotores de turbulencia) [10], lo que acrecienta los coeficientes de transferencia de materia, traduciéndose en una mejora de la conversión en el equipo. Generalmente, el aumento en el coeficiente de transferencia de materia alcanzado depende del tipo de promotor, de las dimensiones geométricas y de su orientación. Sin embargo, a pesar del beneficio que los promotores de turbulencia introducen en la transferencia de masa, ellos modifican el comportamiento hidrodinámico de los mismos. Así, se pueden crear zonas estancas u otras en donde parte del fluido circula con más facilidad, desviándose de los comportamientos ideales que generalmente se adoptan para el diseño. Con respecto a reactores electroquímicos con electrodos planos paralelos el modelo de dispersión constituye una alternativa apropiada [11, 12].

#### IV.2.b.1.A Reactor electroquímico B-1

La Figura IV-4 muestra resultados experimentales típicos de la distribución de tiempos de residencia a diferentes caudales cuando el reactor B-1 se operó sin promotores de turbulencia. Se observa en cada curva un pico y una larga cola, esta última demuestra que parte del trazador demora un tiempo grande para salir del reactor. Dado que el equipo está provisto con distribuidores de flujo conectados a múltiples entradas y salidas de electrolito, Figuras III-1 y III-2 del Capítulo III, es de esperar que no presente zonas muertas. Por consiguiente, las demoras en el egreso de fracciones del trazador pueden atribuirse a la existencia de regiones en donde el fluido circula a velocidades

menores. Las zonas de mayor velocidad tienen un egreso temprano evidenciado por la presencia del pico que ocurre a tiempos menores al tiempo de residencia del reactor.

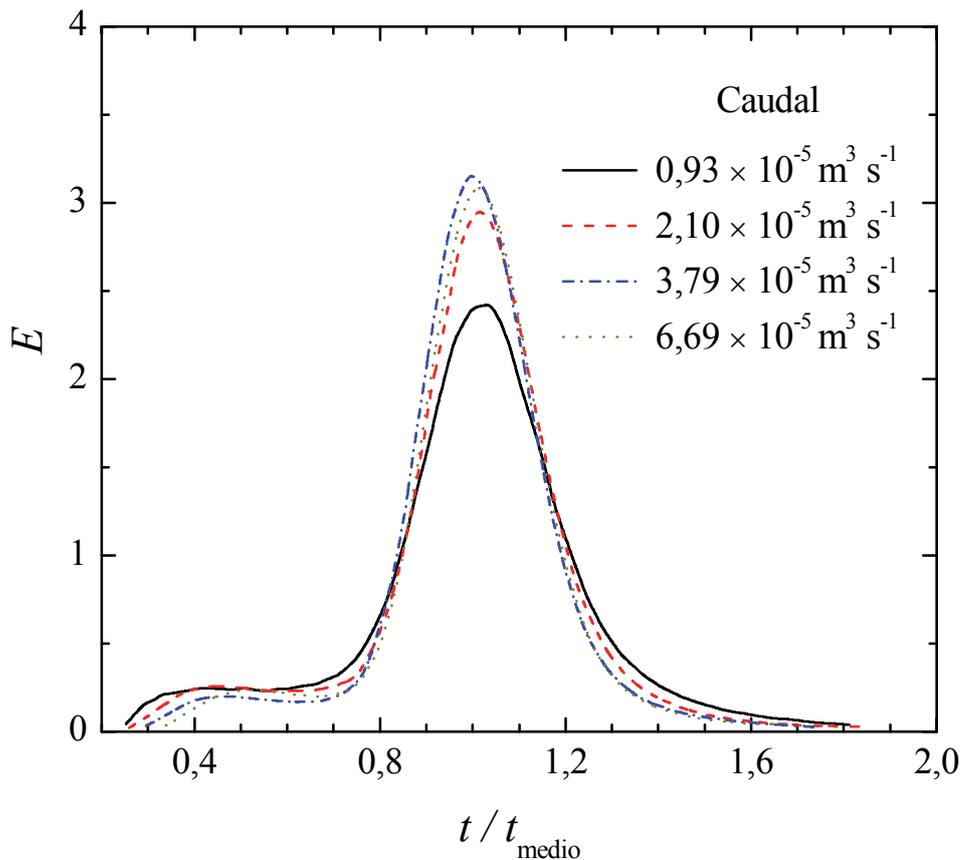


**Figura IV-4.** Distribución de tiempos de residencia experimentales para el reactor con ambos electrodos de níquel, sin promotores de turbulencia.

La Figura IV-4 también muestra que a altos caudales las curvas se superponen. En todos los experimentos el tiempo medio,  $t_{\text{medio}}$ , fue siempre mayor al tiempo de residencia,  $\tau$ , aunque ambos valores estuvieron dentro del intervalo de confianza obtenido estadísticamente. Adicionalmente, en algunos de los experimentos uno de los electrodos planos fue reemplazado por un electrodo DSA de metal desplegado de las mismas dimensiones, aunque no se encontró una diferencia significativa en cuanto a la DTR.

Para eliminar las zonas de flujo lento dentro del equipo, se incorporaron promotores de turbulencia en el espacio inter-electrodo. La Figura IV-5 muestra resultados

típicos del desempeño del reactor con el espacio inter-electrodo lleno con una pila de 16 mallas tejidas (WPM), Figura III-16 c) del Capítulo III. A altos caudales las curvas se solapan, adicionalmente muestran un hombro a cortos tiempos, el cual puede ser atribuido a la formación de canales preferenciales (by-pass). Un comportamiento similar fue reportado por Trinidad y col. [13].

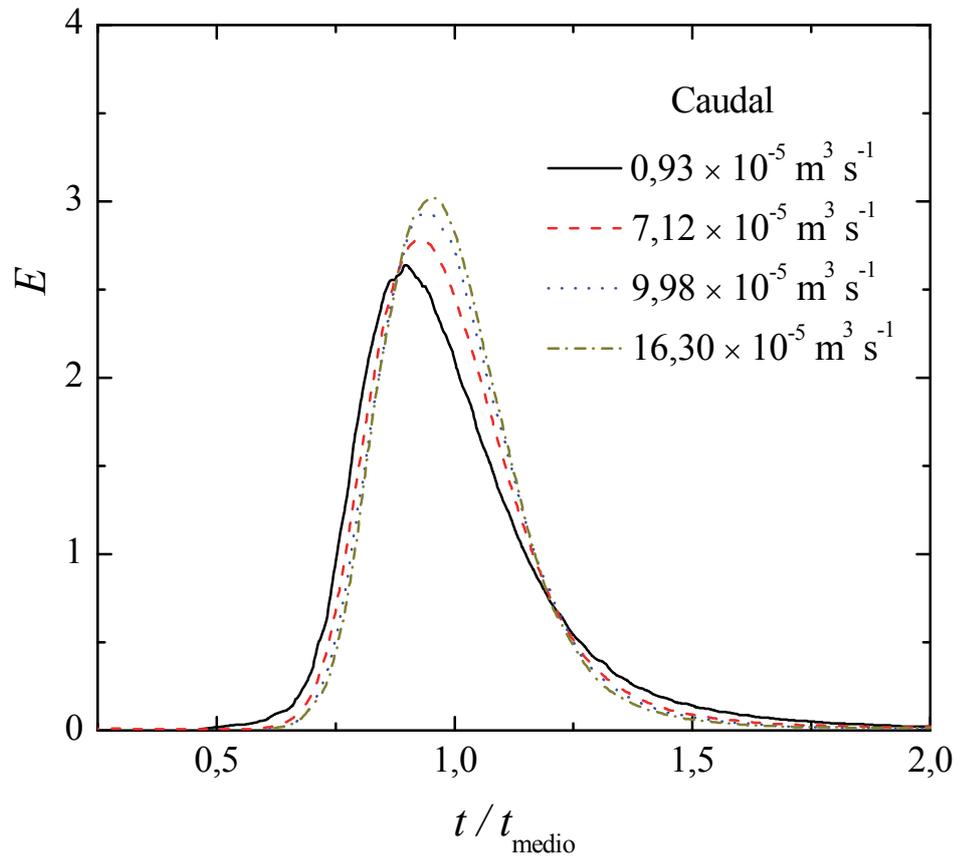


**Figura IV-5.** DTR experimentales obtenidas en el reactor B-1, paramétricas en caudal. Mallas plásticas WPM como promotores de turbulencia.

En todos los experimentos el tiempo de residencia medio estuvo en el intervalo de confianza del tiempo medio, segunda y tercera columnas de la Tabla IV-3, corroborado por el valor  $P$  mayor a 0,05. Las últimas dos columnas de la Tabla IV-3 reportan la relación entre la altura de los picos y los hombros,  $\Delta p / \Delta s$ , y las abscisas de los picos respectivamente.

**Tabla IV-3.** Resumen de los resultados utilizando mallas plásticas tejidas, WPM, como promotores de turbulencia.

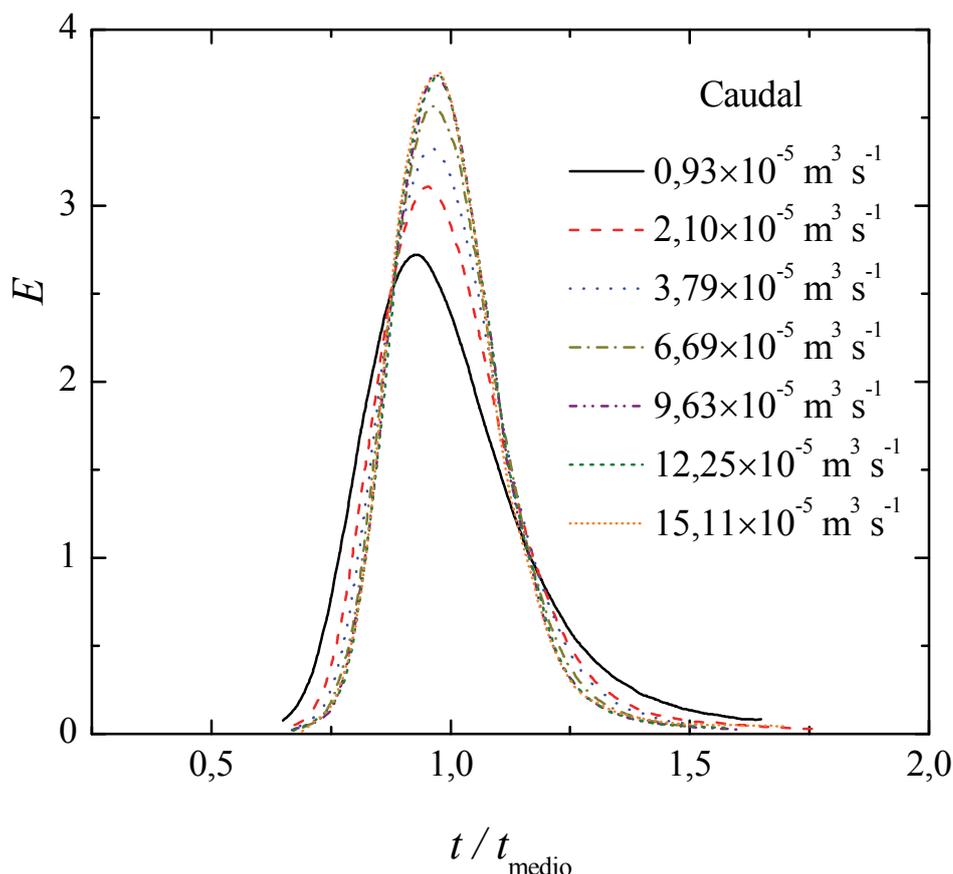
$Q \times 10^5 \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$\tau \text{ (s)}$	$t_{\text{medio}} \text{ (s)}$	Valor-P	$\Delta p/\Delta s$	Abscisa del pico
0,93	140,32	143,85	0,36	9,82	1,024
2,10	62,42	62,50	0,97	10,61	1,017
3,79	34,59	35,14	0,14	14,88	1,002
6,69	19,58	20,11	0,12	13,08	1,010
9,63	13,61	13,75	0,25	14,12	1,002
12,25	10,69	10,59	0,52	16,28	0,999
15,11	8,67	8,52	0,13	16,01	0,994



**Figura IV-6.** DTR experimentales paramétricas en caudal. Mallas plásticas desplegadas, EPM1, como promotores de turbulencia.

La relación  $\Delta p/\Delta s$  incrementa con el aumento de caudal y es fuertemente dependiente del empaqueo de los promotores, pero la misma tendencia fue observada al

reacomodar los promotores, armando y desarmando el equipo. Por lo tanto, en comparación con el reactor vacío, la presencia de la pila de mallas plásticas tejidas, WPM, elimina las zonas de flujo lento pero introducen canalizaciones preferenciales como desventaja.



**Figura IV-7.** DTR experimentales paramétricas en el caudal. Bolillas de vidrio como promotores de turbulencia.

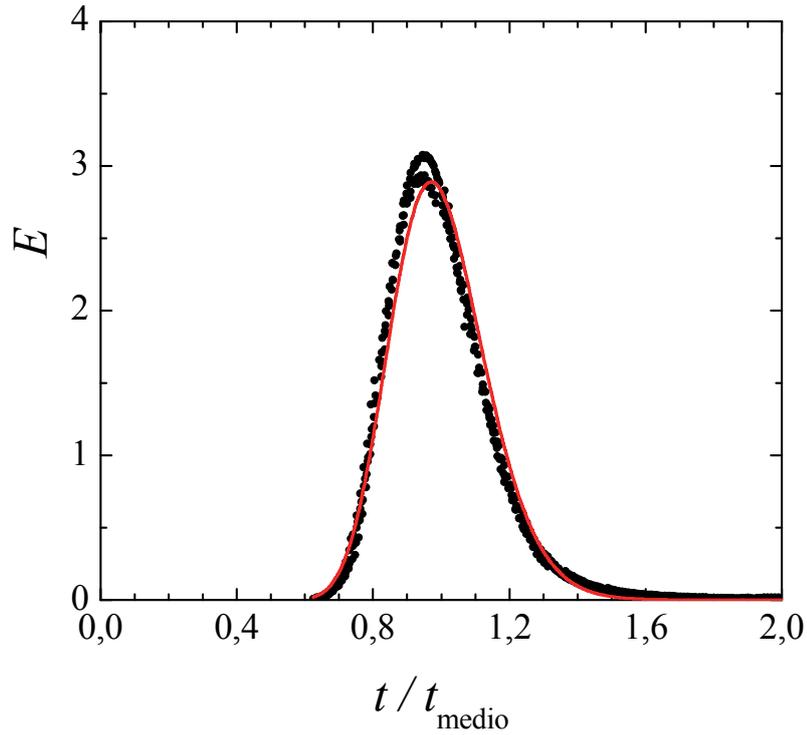
La Figura IV-6 muestra resultados típicos utilizando mallas plásticas desplegadas, EPM1, como promotores de turbulencia, Figura III-16 a) y III-17 del Capítulo III, las cuales presentan una configuración similar a las mallas metálicas desplegadas. El espacio inter-electrodo fue llenado completamente con seis laminas del promotor EPM1 cuyas propiedades se resumen en la Tabla III-6 del Capítulo III. Igualmente, la Figura IV-7 muestra los resultados cuando bolillas de vidrio son usadas como promotores de turbulencia.

En las Figuras IV-6 y IV-7, se puede observar que el uso de estructuras plásticas desplegadas o bolillas de vidrio elimina la canalización de flujo reduciendo la cola observada con el equipo vacío a tiempos adimensionales grandes. Adicionalmente, los datos experimentales se superponen a altos caudales. El desplazamiento del pico hacia  $T = 1$  cuando el caudal aumenta puede ser atribuido al incremento en el número de Peclet, como es reportado en la sexta columna de la Tabla IV-4, donde los valores para el 95 % del intervalo de confianza son mostrados.

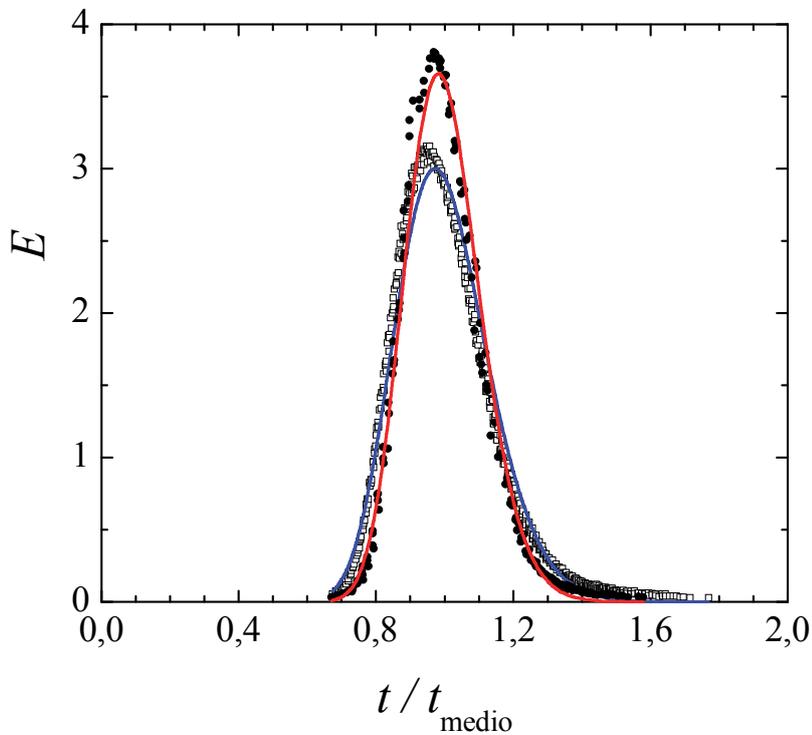
**Tabla IV-4.** Resumen de los resultados utilizando mallas de plástico desplegadas, EPM1, o bolillas de vidrio como promotores de turbulencia.

Prom. de Turbulencia	$Q \times 10^5$ /m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	$\tau/s$	$t_{\text{medio}}/s$	Valor P	Solución numérica Ec.(II.39) Cap. II	
					Pe	MSE
Mallas plásticas desplegadas, EPM1	0,93	130,68	140,70	0,06	62 ± 2	0,1385
	2,10	58,14	61,08	0,14	89 ± 3	0,1176
	3,79	32,21	33,06	0,26	93 ± 3	0,1180
	7,12	17,14	17,68	0,39	80 ± 2	0,0677
	9,98	12,23	11,88	0,09	94 ± 2	0,0460
	13,04	9,36	9,43	0,73	100 ± 2	0,0397
	16,34	7,47	7,59	0,37	102 ± 2	0,0507
Bolillas de vidrio	0,93	87,83	89,15	0,649	75 ± 2	0,0531
	2,10	39,08	40,26	0,156	108 ± 2	0,0347
	3,79	21,65	21,65	0,990	128 ± 2	0,0275
	6,69	12,25	13,08	0,081	148 ± 2	0,0342
	9,63	8,52	8,37	0,743	164 ± 3	0,0417
	12,25	6,69	6,67	0,628	163 ± 4	0,0513
	15,11	5,43	5,50	0,313	164 ± 7	0,1062

La Tabla IV-4 resume los resultados y las Figuras IV-8 y IV-9 comparan algunos de los datos experimentales con las correlaciones mediante el método de los cuadrados mínimos pesados aplicado al MDA con condiciones de borde cerradas, Ecuación (II.39) del Capítulo II. El alto valor-P corrobora el acuerdo entre el tiempo de residencia medio y el del reactor, tercer y cuarta columna de la Tabla IV-4, respectivamente.



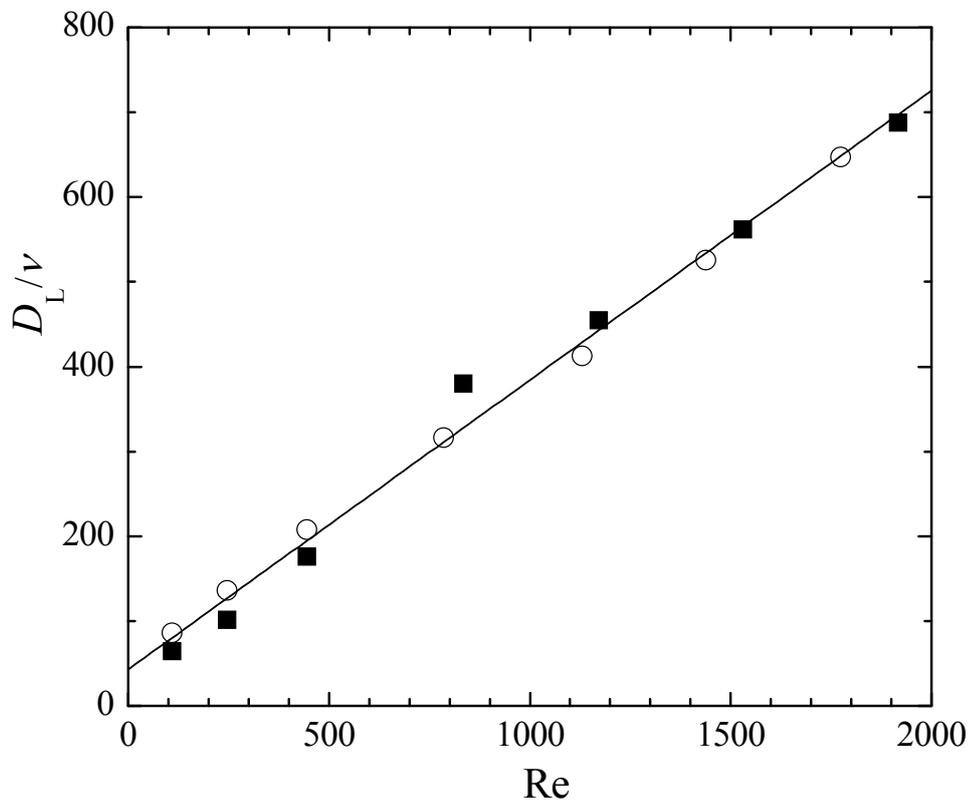
**Figura IV-8.** DTR. Mallas plásticas desplegadas como promotores de turbulencia, EPM1. Círculos llenos: Datos experimentales: cinco experimentos independientes. Línea continua: correlación de acuerdo a la Ecuación (II.25).  $Q = 12,25 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .



**Figura IV-9.** DTR. Bolillas de vidrio como promotores de turbulencia. Cuadrados vacíos:  $Q = 2,10 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Círculos llenos:  $Q = 12,25 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Cinco experimentos independientes en cada caso. Líneas continuas: correlación de acuerdo a la Ecuación (II.25).

Los números de Peclet dados en la Tabla IV-4 son similares a aquellos reportados para el reactor electroquímico FM01-LC [14] con marcos de poliéster. El alto valor del número de Peclet aproxima el comportamiento del equipo a aquel dado por el modelo de flujo pistón.

Observando las Figuras IV-2 a IV-7 y teniendo en cuenta los aspectos fluidodinámicos se puede concluir que los factores desfavorables, presencia de colas largas, canalizaciones preferenciales y zonas muertas pueden ser eliminados siempre y cuando la entrada y salida de electrolito estén bien diseñadas y los promotores de turbulencia sean apropiadamente elegidos.



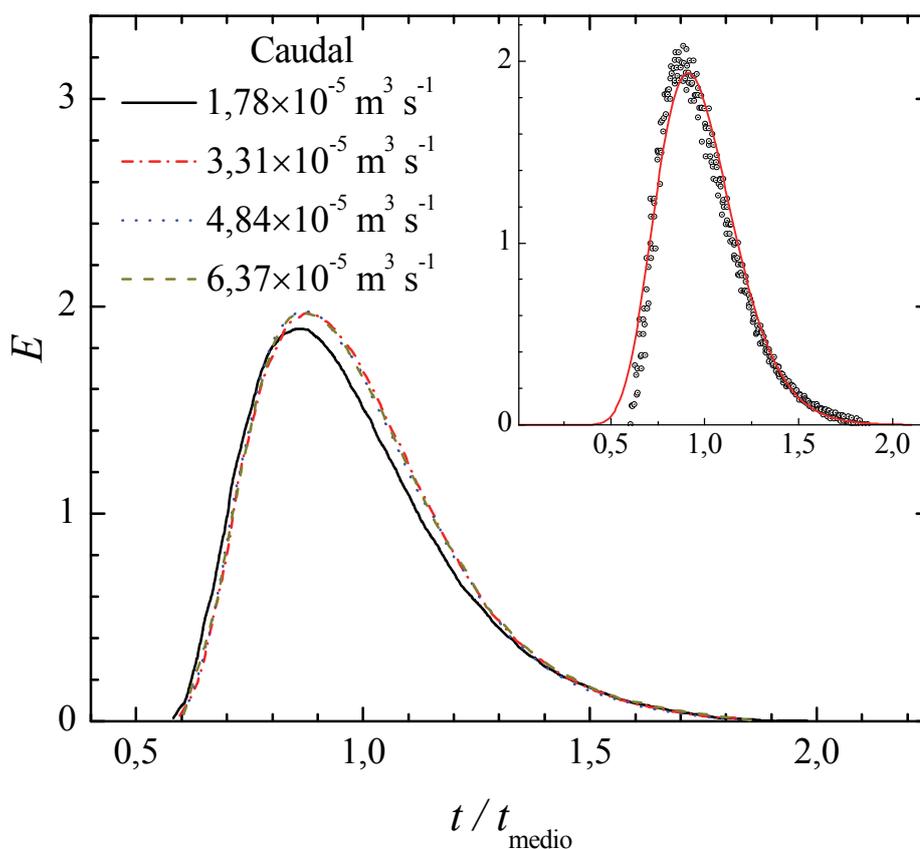
**Figura IV-10.** Coeficiente de dispersión en función del número de Re. Cuadrados llenos: mallas plásticas desplegadas como promotores de turbulencia, EPM1. Círculos vacíos: bolillas de vidrio como promotores de turbulencia.

La Figura IV-10 muestra que el coeficiente de dispersión axial incrementa linealmente con el caudal para ambos promotores de turbulencia, mallas plásticas desplegadas, EPM1, y bolillas de vidrio. La misma tendencia fue reportada para el

reactor FM01-LC [15] a pesar de las diferentes configuraciones geométricas.

#### IV.2.b.1.B Reactor electroquímico CB-1

La Figura IV-11 muestra los resultados experimentales de la distribución de tiempos de residencia correspondientes al reactor CB-1, relleno con el promotor de turbulencia EPM2, Figura III-16 b) del Capítulo III. Se puede ver que la DTR es prácticamente igual en todo el rango de caudales. En el inserto se muestra el ajuste realizado con la Ecuación (II.25) del Capítulo II. Se puede ver una muy buena correlación de los datos experimentales. Así, teniendo en cuenta los resultados de la sección IV.2.b.1.A puede concluirse que el modelo de dispersión axial es adecuado para los reactores electroquímicos de placas paralelas rellenos con promotores de turbulencia del tipo EPM.



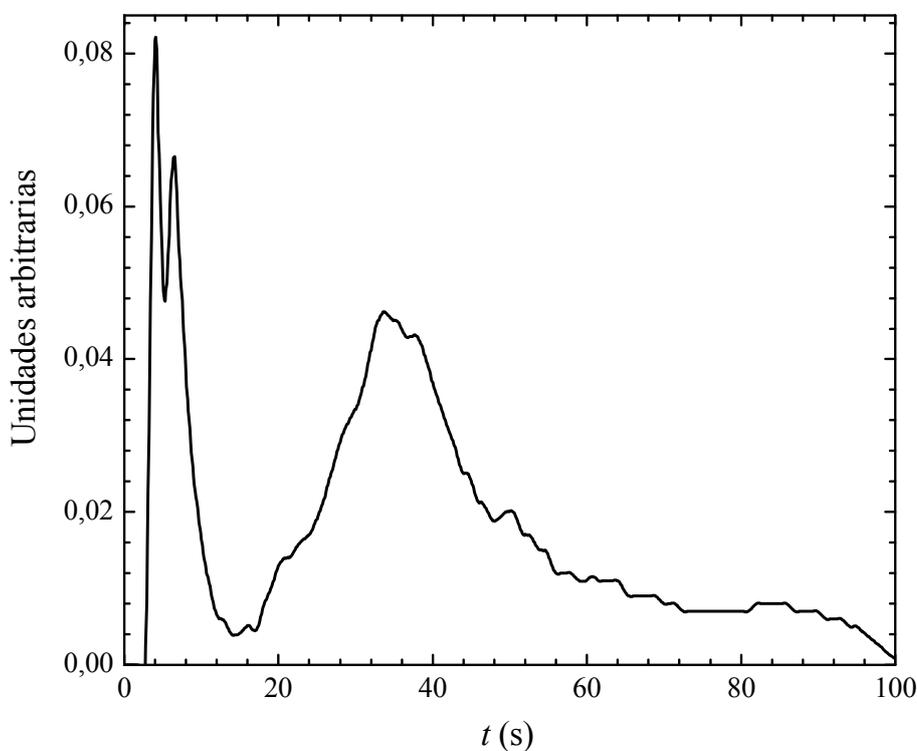
**Figura IV-11.** DTR experimentales para el reactor CB-1 paramétricos en el caudal. Mallas plásticas EPM2 como promotores de turbulencia. Inserto: Círculos llenos: cinco experimentos independientes. Línea continua: correlación de acuerdo a la Ecuación (II.25) del Capítulo II.  
 $Q = 6,37 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .

## IV.2.b.1.C Reactor electroquímico utilizado para el tratamiento de agua

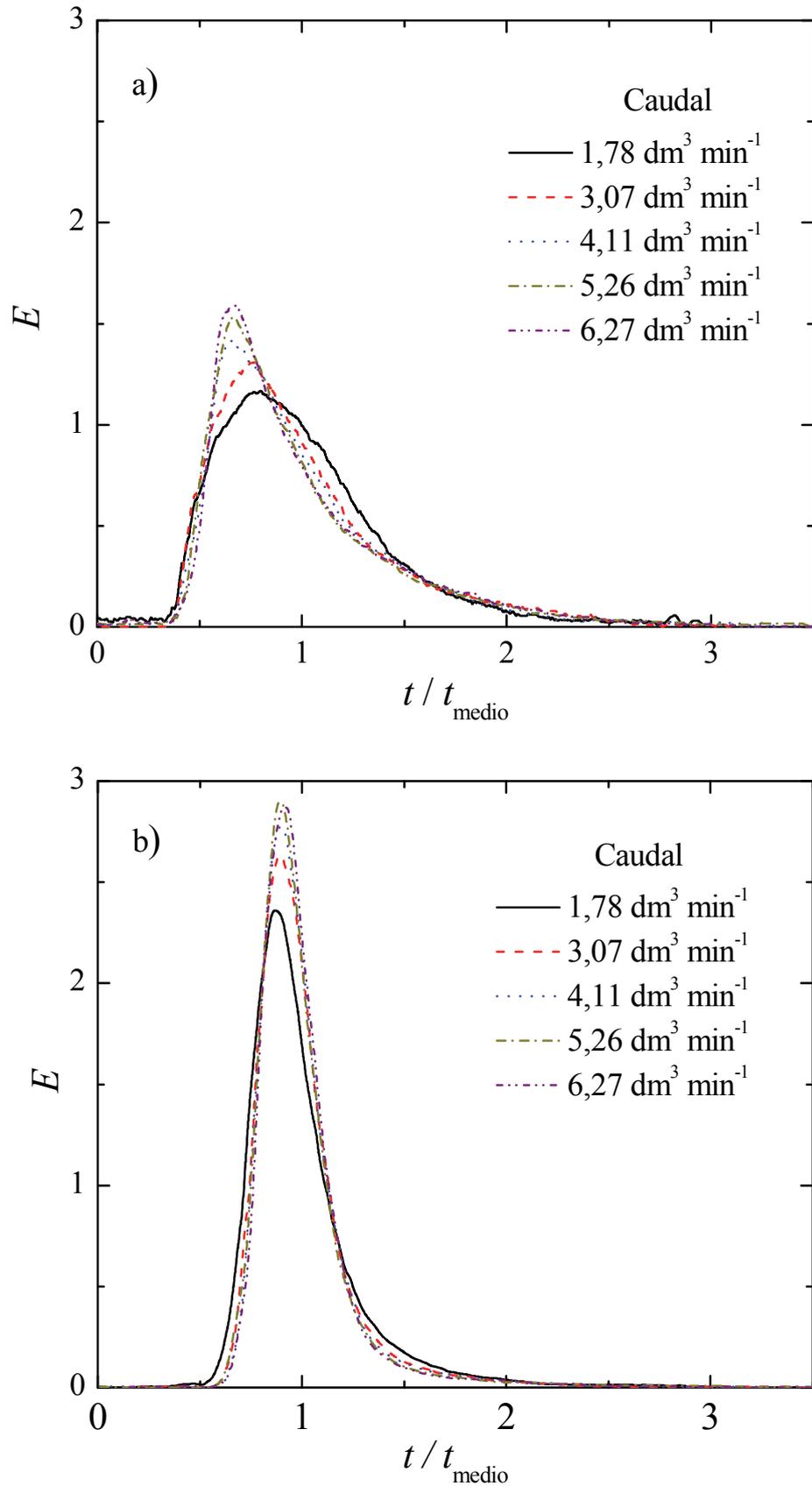
La desinfección electroquímica de agua ha recibido recientemente una considerable atención en la literatura. Por ello, los resultados promisorios de este tipo de tecnología reclaman un diseño y optimización eficiente de los reactores electroquímicos. La configuración de placas paralelas ha sido muy utilizada en la desinfección de agua. Así, la celda Zappi™ [16] compuesta por ánodos en forma de mallas de platino revestido con niobio y dos cátodos de acero inoxidable en una configuración abierta, fue usada para evaluar la eficiencia de la tecnología electroquímica de desinfección. Igualmente, la performance del reactor tipo filtro prensa comercial, EC Electro MP-Cell, en un único compartimiento con dos electrodos fue analizado utilizando un ánodo de diamante dopado con boro o DSA y un cátodo de acero inoxidable [17]. Más aún, el comportamiento hidrodinámico complementado con estudios de transferencia de masa fue reportado [18], donde el reactor fue testado de acuerdo a una configuración de paso único y también asociado a un tanque de almacenaje. Para un gran rango de condiciones experimentales se encontró una buena concordancia entre las predicciones hechas con un modelo y los datos experimentales, cuando fue asumido un modelo combinado, zonas muertas y by-pass, para contemplar el comportamiento no ideal.

En los equipos descritos, los electrodos estaban conectados en forma monopolar, es decir, cada electrodo tiene una única polaridad. A pesar de la buena performance de estos equipos, se requiere una conexión externa para cada electrodo, la cual puede ser complicada. Con el objetivo de solucionar esta dificultad, una conexión bipolar se vuelve atractiva. Los reactores electroquímicos con conexión bipolar son abundantemente utilizados en la práctica industrial y el estado del arte es apropiadamente examinado por Pletcher y Walsh [10]. Sin embargo, la configuración bipolar muestra como desventaja la presencia de corrientes parásitas, las cuales pueden bypassar los electrodos fluyendo por la fase solución hacia los electrodos terminales, sin producir reacción electroquímica en los electrodos bipolares. Así, un apropiado diseño del reactor electroquímico es necesario para minimizar los aspectos negativos.

En la presente sección se presenta una optimización del desempeño hidrodinámico mediante la técnica estímulo-respuesta del reactor electroquímico utilizado para desinfección de agua, punto III.2.b del Capítulo III. En la Figura IV-12 se observa la DTR para la configuración original del equipo. Puede verse que existen dos grandes picos. Mediante la observación de las diferentes partes del equipo pudo comprobarse que existía un by-pass de fluido entre la entrada del equipo y la salida del mismo, haciendo que parte del agua de ingreso no sea tratada cuando el reactor era utilizado para la desinfección. Se procedió a corregir la deficiencia mostrada, encontrándose para diferentes caudales la DTR mostrada en la Figura IV-13 a). La cual correspondía al reactor en su configuración original con las placas plásticas utilizadas para evitar corrientes parásitas, ubicadas en la entrada y salida de la zona de reacción. Puede verse un pico principal y una cola pronunciada como consecuencia de zonas con movimiento lento dentro del equipo.



**Figura IV-12.** DTR para el reactor de desinfección con el diseño original.  $6,27 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura IV-13.** DTR experimentales. Reactor utilizado para el tratamiento de agua. a) placas plásticas a la entrada y salida de la zona de reacción. b) relleno con bolillas de vidrio.

Mediante estudios complementarios de la distribución de corriente [19], pudo demostrarse que la presencia de las placas plásticas, a la entrada y salida de los electrodos, disminuye la corriente parásita desde el 2 al 0,1 %. Lo cual afecta sólo al 0,5 % del área de electrodo. Así, para solucionar el problema mostrado en la Figura IV-13 a), se propone reemplazar las placas plásticas por bolillas de vidrio de 3 mm de diámetro. La curva respuesta luego de la modificación es informada en la Figura IV-13 b), en donde la cola es muy pequeña y se pueden observar picos mucho más angostos que en los casos anteriores.

De esta forma, puede lograrse un mejoramiento en el comportamiento hidrodinámico el cual se atribuye a que las bolillas de vidrio actúan como distribuidores de flujo, permitiendo una distribución más uniforme de fluido en cada electrodo del paquete. Por otro lado, al remover las placas plásticas, el equipo trabaja sin longitud de entrada hidrodinámica y las condiciones de flujo en desarrollo incrementan el coeficiente de transferencia de materia [20], lo que pudo corroborarse al testear el mismo reactor para la producción online de hipoclorito [19].

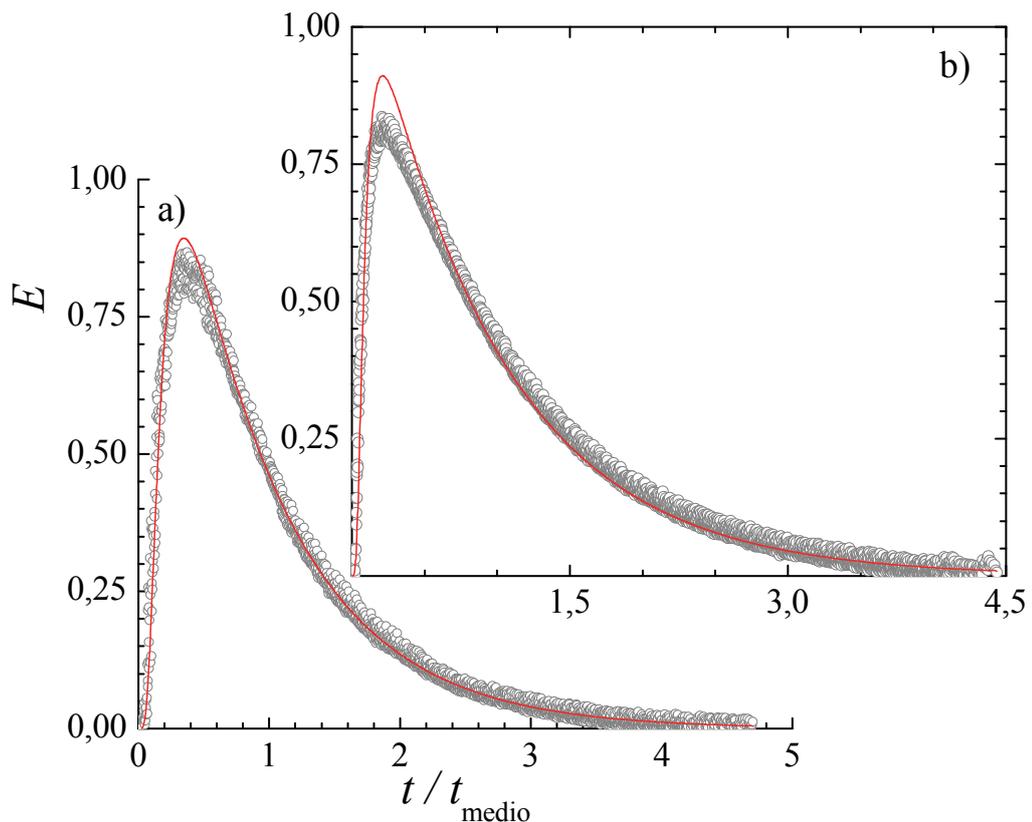
### *IV.2.b.2 Reactor electroquímico de tanque agitado (con electrodo cilíndrico rotatorio)*

La DTR fue analizada para el cilindro rotatorio liso de las dimensiones dadas en la Tabla III-5 del Capítulo III y también para el electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional compuesto de mallas de acero inoxidable. Las características del estímulo son informadas en la Tabla IV-2.

Matic y col. [21] muestran que el uso del criterio de Taylor para caracterizar el comportamiento hidrodinámico está limitado a sistemas en donde la diferencia entre el radio interno y externo es mucho menor a la existente en su trabajo, como en el dado por la presente tesis. Sin embargo, ellos han asumido que la física del problema de flujo en el sistema es aún válida, teniendo en cuenta una expresión modificada de Taylor.

Debido a que el análisis global involucra hipótesis simplificadoras y sumado a que no existe evidencia acerca de los vórtices de Taylor, no se tendrá en cuenta la fludodinámica, pero en cambio se utilizará el modelo de dispersión axial.

La Figura IV-14 muestra dos curvas típicas de la concentración normalizada a la salida del equipo a un dado caudal y velocidad de rotación del cilindro, para el electrodo cilíndrico rotatorio liso y tridimensional, respectivamente. Los puntos experimentales corresponden a tres experimentos independientes y las líneas continuas representan el ajuste numérico según el MDA con condiciones de borde cerradas. Se puede observar una correlación muy buena entre ambas. El número de Pe para el electrodo liso fue de 1,32 y 0,58 para el tridimensional.



**Figura IV-14.** DTR para el REECRC. a) ECR liso,  $Q = 3,47 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\omega = 146,61 \text{ s}^{-1}$ ,  $Pe = 1,32$ . b) ECR tridimensional,  $Q = 2,77 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\omega = 62,83 \text{ s}^{-1}$ ,  $Pe = 0,58$ . Líneas llenas: correlación de acuerdo a la Ec. (II.25).

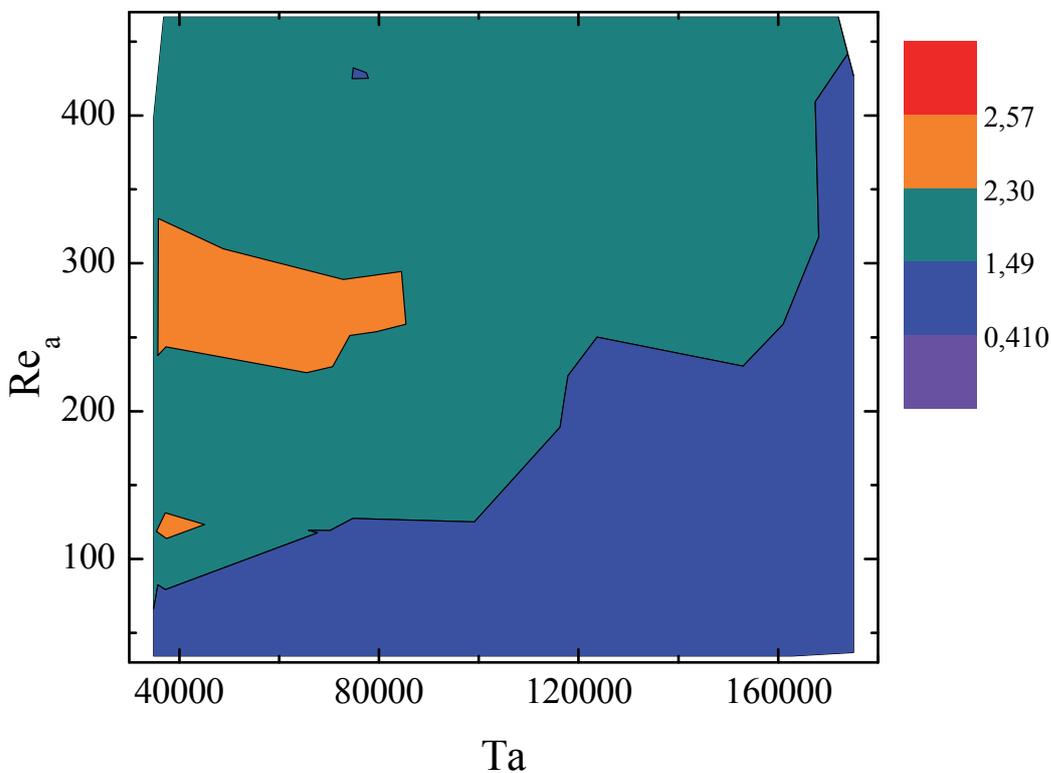
Coeuret [22] y Eklund y Simonsson [23] han reportado una correlación exitosa de transferencia de masa experimental para un reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio y flujo axial, teniendo en cuenta como longitud característica la diferencia entre el radio del reactor y el radio del electrodo. Ellos han usado el número de Reynolds axial,  $Re_a$ , y el número de Taylor,  $Ta$ , para considerar el flujo axial y rotacional, respectivamente. Siendo:

$$Re_a = \frac{4Q(D-d)}{\pi(D^2-d^2)\nu} \quad (IV.8)$$

$$Ta = \frac{d\omega(D-d)}{4\nu} \times \left( \frac{D-d}{d} \right)^{0.5} \quad (IV.9)$$

$$Bo = \frac{Pe(D-d)}{L} \quad (IV.10)$$

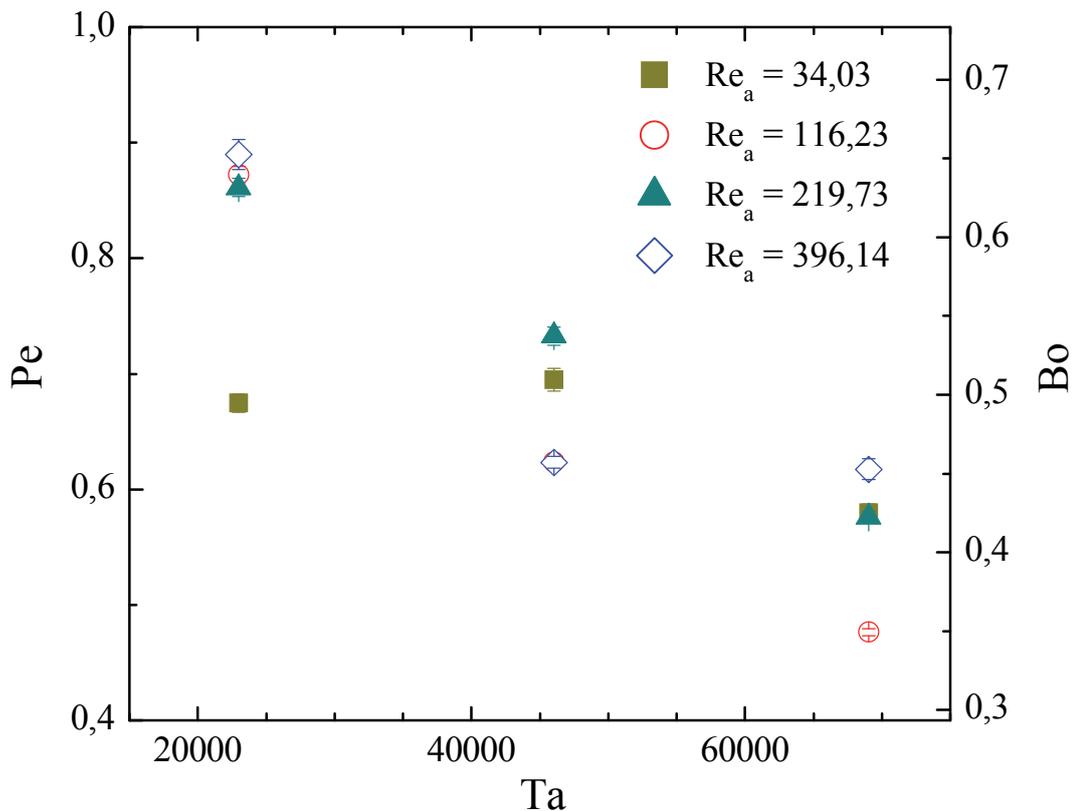
La Figura IV-15 muestra un gráfico de contornos del número de Bo, como una función del número de Reynolds axial y el número de Taylor para el reactor con



**Figura IV-15.** Diagrama de contorno del número de Bodenstein para los electrodos cilíndricos rotatorios lisos como una función de los números de Reynolds y Taylor.

electrodo cilíndrico rotatorio liso. Las mediciones fueron llevadas a cabo a  $31,4 < \omega < 146,6 \text{ s}^{-1}$  y  $0,325 < Q < 3,78 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Se pueden observar tres regiones, la primera correspondiente a bajos números de  $Re_a$  o a altos valores de  $Ta$ , donde el número de  $Bo$  varía entre 0,4 y 1,5. Esta zona se puede considerar como en mezcla perfecta. La segunda región esta identificada por  $Bo$  entre 1,5 y 2,3, donde la influencia del flujo axial es más importante. La última región mostrada como una isla con los números de  $Bo$  más grandes ocurren en la región central de  $Re_a$  y a bajos  $Ta$ . Sin embargo, es necesario enfatizar que el número de  $Bo$  muestra una variación estrecha, desde 0,4 a 2,6, a pesar de la amplia variabilidad experimental.

La Figura IV-16 muestra el número de  $Pe$  como una función del número de  $Ta$  para el reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional a diferentes números de  $Re_a$ . Las mediciones fueron llevadas a cabo a  $20,9 < \omega < 62,8 \text{ s}^{-1}$



**Figura IV-16.** Números de Pelet y Bodenstein en función del número de Taylor para el electrodo cilíndrico tridimensional.

y  $0,325 < Q < 3,78 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . El eje de ordenadas derecho corresponde al número de Bo. Como lo esperado, el número de Peclet decrece con el incremento de la velocidad de rotación debido a la mejora en las condiciones de mezclado, mientras que el caudal tiene una escasa influencia. Comparando ambas figuras, se puede ver que el reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional muestra números de Bo menores que el liso lo cual puede ser atribuido al flujo de fluido a través de la malla.

### IV.3 Conclusiones

- ✓ El método estímulo-respuesta en su variante pulso debe utilizarse con precaución, ya que pueden cometerse errores en la estimación del número de Pe cuando el tiempo de residencia del equipo es del orden del tiempo de inyección del estímulo.
- ✓ Los promotores de turbulencia, que son beneficiosos para la transferencia de masa, generan cambios en las condiciones hidrodinámicas del reactor alterando su desempeño. Algunos de los promotores ensayados produjeron un mejoramiento importante en la performance del reactor. Finalmente, en los experimentos realizados el modelo de dispersión mostró ser una herramienta apropiada para representar el comportamiento de reactores electroquímicos con promotores de turbulencia, lo cual corrobora la utilidad del modelo para el cálculo de estos equipos.
- ✓ El comportamiento fluidodinámico puede ser representado por el modelo de dispersión si se utilizan bolillas de vidrio o mallas plásticas desplegadas como promotores de turbulencia.
- ✓ Fue corroborado que el comportamiento hidrodinámico de un reactor electroquímico con electrodos de placas paralelas es fuertemente dependiente de la naturaleza de los promotores. Por ello, para la elección de un promotor de turbulencia adecuado, es necesario tener en cuenta materiales con buena transferencia de materia y también con apropiada DTR.

- ✓ En un reactor electroquímico de placas paralelas con mallas plásticas desplegadas o bolillas de vidrio como promotores de turbulencia, el coeficiente de dispersión se incrementa linealmente con el caudal volumétrico.
- ✓ Se pudo optimizar hidrodinámicamente un reactor bipolar existente, para la producción online de hipoclorito, al remover las placas plásticas utilizadas con el fin de evitar las corrientes de fuga, y colocar en su lugar bolillas de vidrio.
- ✓ El comportamiento hidrodinámico del reactor con electrodo cilíndrico rotatorio puede ser apropiadamente representado por el modelo de dispersión. El número de Peclet varía entre 0,4 y 3,2 para el cilindro liso o el tridimensional, en el rango de trabajo utilizado en la presente tesis. El valor exacto depende de dos números adimensionales,  $Re_a$  y  $Ta$ .
- ✓ Fue demostrado que el comportamiento hidrodinámico de un reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio es débilmente dependiente de la velocidad de rotación o del caudal de alimentación y en algunos casos, su desempeño, se aleja del modelo de mezcla perfecta, en el rango de experimentos llevados a cabo en la presente tesis. Adicionalmente, el uso de mallas tridimensionales mejora el mezclado.

## IV.4 Apéndice IV-A: Programas computacionales

### IV.4-A.1- Programa para obtener parámetros experimentales

```
-----
clc, clear all, close all
% Este programa lee datos de un archivo y los procesa para obtener el
modulo de dispersion
% parametros del reactor y condiciones de funcionamiento
Vol = 820/1000; %Volumen libre del reactor en litros
%% Funcion recuperacion de los datos desde los archivos de texto
datos=load('datos1.txt'); % extraer informacion;
caudales=load('caudales.txt'); % extraer informacion;
repeticiones=5; %repeticiones en iguales condiciones (caudal)
%% Informacion del reactor
ncau=size(caudales); %numeros de caudales ensayados
Q=zeros(ncau(1),1); % preasingo tamaño de vector para aumentar veloci-
dad
STD=zeros(ncau(1),1); % preasingo tamaño de vector para aumentar velo-
cidad
for i=1:ncau(1)
    Q(i)=mean(caudales(i,:)); % caudal de trabajo en litros/minutos
calcula la media de el numero de replicas
    STD(i)=std(caudales(i,:)); % caudal de trabajo en litros/minutos
calcula la media de el numero de replicas
end
disp ('El caudal medio para cada experimento es (l/min):'), disp (Q)
disp ('La desviacion estandar para cada caudal medio para cada experi-
mento es:'), disp (STD)
%% Funcion ruido = elimina el ruido
[Tiempo,concentracion] = ruido(datos); %llama a la funcion ruido para
eliminar los ceros (ruido)
%% funcion tiempo de residencia
[titaadr,Eadimr,titaadt,Eadimt,TM,N] = tiempoderesiden-
cia(Tiempo,concentracion,repeticiones,Vol,Q); % normaliza los vectores
por el tiempo de residencia
%% test de igualdad de medias entr el tiempo de residencia y el tiempo
% medio
THIP=zeros(ncau(1),4); % pido memoria para ganar velocidad
for i=1:ncau(1)
    Tiempoderesidencia = Vol./caudales(i,)*60;
    Tiempodetrizador = TM(i,:);
    [h,p,ci] =
ttest2(Tiempoderesidencia,Tiempodetrizador,0.05,'both','unequal');
%test de igualdad de varianzas
    THIP(i,)=[h,p,ci];
end
disp ('Test de igualdad de medias es:'), disp (THIP)
%% Realizo la regresion no lineal con pesos
modelo = @(Pe,t)((sqrt(Pe)./sqrt(4*3.1415*t.^3)).*exp((-Pe*(1-
t).^2)./(4*t))); % ecuacion de T3
modelo2 = @(Pe,t)((sqrt(Pe)./sqrt(4*3.1415*t)).*exp((-Pe*(1-
t).^2)./(4*t))); % ecuacion de T
Pe0 = 70; % Peclet de prueba
a=size(titaadr);
w=zeros(a(1),ncau(1)); %pido memoria para ganar velocidad
yw=zeros(a(1),ncau(1)); %pido memoria para ganar velocidad
PeT3=zeros(ncau(1),1);
```

```

MSE=zeros(ncau(1),1);
for i=1:ncau(1)
    Tad=titaadt(:,i);
    Tad(Tad==0)=[];%elimino todo lo que es cero
    E=Eadimt(:,i);
    E(E==0)=[];%elimino todo lo que es cero

    %%
    w = E./mean(E); %factor de peso
    yw = sqrt(w).*E; %transformo la respuesta por pesos

    modelFunw = @(Pe,t) sqrt(w).*modelo(Pe,t);
    modelFunw2 = @(Pe,t) sqrt(w).*modelo2(Pe,t);

    %%
    [PecletT3,R,J,Sigma,Ms] = nlinfit(Tad,yw,modelFunw,Pe0); % ajuste
no lineal
    CI= nlparci(PecletT3,R,'covar',Sigma); % intervalos de confianza

    ci(i,:)=CI(:);
    PeT3(i)=PecletT3;
    MSE(i)=Ms;

%% grafica del modelo final
    figure
    hold on
    gscatter(Tad,E); title ('Ead vs tad'), xlabel('tiempo (adimensio-
nal)'), ylabel ('Distribucion de tiempos de residencia')
    %plot(Tad,modelo2(PecletT,Tad),'k','LineWidth',2), grid,
    %plot(Tad,Di,'b','LineWidth',2), grid,
    plot(Tad,modelo(PecletT3,Tad),'g','LineWidth',2), grid, axis ([0.6
1.8 0 4])
    hold off

end
disp ('El número de peclet para cada caudal, corralcionado por T3
es:'), disp (PeT3)
disp ('La suma promedio de cuadrados, corralcionado por T3 es:'), disp
(MSE)
disp ('El intervalo de confianza para Pe, corralcionado por T3 es:'),
disp (ci)
-----
function y = pulso_ideal(Pe,TAD)
%este programa resuelve el modelo de dispersion por el metodo implici-
to
%simple con pulso en la posición
%% cargo los principales parametros
tiempoad = 2;
longitudad = 1;
h=0.00125; %k=0.005;
k=h; %h=0.01;
a=longitudad/h;
b=tiempoad/k;
co=1;

A=(1+2*k/Pe/(h^2)); %alfa
B=(k/2/h-k/Pe/(h^2)); %beta
Z=(k/2/h+k/Pe/(h^2)); %gama

```

```

%% RESuelvo la primer matriz
C = zeros(b+1,a+1); % inicializo matriz para aumentar velocidad
%matriz del sistema lineal
Z1=ones(a+1,1)*Z; %genera una matriz de a*1 elementos en de valores
gama
A1=ones(a+1,1)*A; %genera una matriz de a*1 elementos en de valores
alfa
B1=ones(a+1,1)*B; %genera una matriz de a*1 elementos en de valores
beta
M=spdiags([-Z1 A1 B1], -1:1, a+1, a+1); %genera matriz tridiagonal de
a*a
% reemplazo los valores de la matriz q no se repiten
M(1,1)=A+Z*2*h*Pe; %M(avanza hacia abajo, avanza hacia la derecha)
M(1,2)=(B-Z); %M(avanza hacia abajo, avanza hacia la derecha)
M(a+1,a)=(B-Z);
M(a+1,a+1)=A;
%% Cargo el vector de concentraciones inicial para el tiempo=0
C(1,1)=co; % PULSO INICIAL
%% Resuelvo el resto del programa
for j = 2:b+1
    Vr = C(j-1,:)' ; % Vr= vector de concentracion a un tiempo dado
    C(j,:)=M\Vr; % este comando obtiene ek vector concentracion a un
    toempo posterior
end
%% Calculo los parametros necesarios para normalizar
%calculo la integral de la ultima columna
integral=k*sum(C(:,a+1));
%paso todo a Ead
D=(C(:,a+1)/integral)';
%genero el vector tiempo adimensional
i=1:1:b+1; tad=i*k;
%% genero una interpolacion spline para sacar los puntos de interes
y=interp1(tad,D, TAD, 'spline');
end
-----
function [T,E] = ruido(matrizentrada)
% Esta funcion, permite, partiendo de la matriz original obtenida de
un
% experimento estimulo respuesta, eliminar los datos que son ruido y
% colocar la linea de base en el cero
% como entrada necesita una matriz de datos T-C proveniente de un ar-
chivo
% como salida devuelve dos matrices (T,C) pero sin los datos q se con-
sideran
% ruido.
[l,n] = size(matrizentrada); % tamaño de la matriz
M = matrizentrada; % cambio de nomenclatura
for i=1:n/2
    M(:,2*(i-1)+1)=86400* M(:,2*(i-1)+1); %para convertir los datos en
segundos
end
%% identifico los ultimos 50 puntos de cada experiencia y calculo el
% proemio como asi tb la desviación maxima
A = zeros(50,n/2); %para aumentar velocidad
valormedio = zeros(n/2,1);
valormaximo = zeros(n/2,1);
for j=1:n/2
    for i=1:50
        A(i,j)=M(l+1-i,2*j); %Extraigo los ultimos 50 puntos
    end
end
    
```

```

        valormedio(j)= mean(A(:,j));
        valormaximo(j)= max(abs(A(:,j)-valormedio(j))); % señal maxima de
pico
end
%% Ahora elimino todo valor de ruido, eliminando aquellos < a la dife-
rencia
% entre el maximo de los 50 ultimos y el valor medio* algun factor
for j=1:n/2
    h=0;
    for i=1:l
        if M(i,j*2)- valormedio(j) > valormaximo(j)*5
            h=h+1;
            newM(h,2*j-1)= M(i,2*j-1);
            newM(h,2*j)=M(i,2*j);
        else
            end
    end
end
%% Finalmente corro la linea de base para q quede en cero
%% Retiro todos los puntos que pueden considerarse cero, y acomodo la
curva
%% a la linea de base.
[k,m] = size(newM); % tamaño de la matriz
E = zeros(k,m/2); % velocidad
T = zeros(k,m/2); % velocidad
for j=1:m/2
    for i=1:k
        T(i,j)=newM(i,2*j-1); % una de E y otra de T
        if newM(i,2*j) == 0 % esto es para los ceros q quedan por ahi
            E(i,j)=newM(i,2*j);
        else
            E(i,j)=newM(i,2*j)-valormedio(j); % descompongo la matriz
en 2 matrices
        end
    end
end
end
end
-----
function [TR,EADR,TT,EADT,TIEMP MEDIO,R] = tiempoderesiden-
cia(tiempo,concentracion,rep,V,Q)
% Esta funcion parte de los datos de los diferentes caudales, y el vo-
lumen
% del reactor, para así calcular el tiempo medio del fluido, el tiempo de
% residencia medio del trazador y la curva de
% distribucion de tiempos de residencia en funcion de ellos.
% Además realiza un suavizado promedio de cada replica

%% datos de entrada
% V = volumen
% Q = Caudales de trabajo
% rep = numero de repeticiones por cada experimento
% tiempo= vector tiempos de los experimentos puestos
% concentracion = vector de concentracion de los experimentos puestos
%% datos de salida
% la funcion devuelve 4 vectores (titaadr, Eadimr, titaadt, Eadimt) y
un
% quinto vector conteniendo el numero de replicas
%% n son las columnas
% l = la longitud maxima de la matr z (que no es rectangular)

```

```

[1,n] = size(tiempo); % tamaño de la matriz
g = zeros(n,1); %inicializo
for j=1:n
    for i=1:l
        if tiempo(i,j) == 0
            else
                g(j)=g(j)+1; %contador de elementos que quedaron por cada
replica
            end
        end
    end
end
%% genero el vector repeticiones (para usar en nlmefit)
cte=0;
contador=rep;
for j=1:n
    for i=1:g(j)
        if j <= contador
            k=contador/rep;
        else
            contador=contador+rep;
            k=k+1;
        end
        R(i+cte)=k;
    end
    cte = g(j)+ cte;
end
R=R';
%% integracion de segmentos desiguales
intconcen = zeros(n,1); % pre-allocate row-vectors,
for j=1:n
    for i=1:g(j)-1
        intconcen(j) = intconcen(j) + ( tiempo(i+1,j)- tiem-
po(i,j))*(concentracion(i+1,j)+ concentracion(i,j))/2; %integral de
los datos experimentales
    end
end
%% genero el vector distribucion de tiempos de residencia no adimen-
sional
E = zeros(size(concentracion)); % pre-allocate row-vectors,
for j=1:n
    for i=1:g(j)
        E(i,j) = concentracion(i,j)/intconcen(j); %DTR
    end
end
%% Calculo el vector tiempo de residencia
Tres=zeros(n/rep,1); %inicializo para aumentar velocidad
vol = V/1000; %paso l a m3
caudal = Q/1000/60; %paso l/m a m3/s
for i=1:n/rep
    Tres(i)= vol/caudal(i);
end
%% Calculo el vector tiempo medio del trazador
tiempom = zeros(n,1); % pre-allocate row-vectors,
for j=1:n
    for i=1:g(j)
        tiempom(j) = tiempom(j)+(tiempo(i,j)*E(i,j)); %tiempo medio
del trazador
    end
    tiempom(j)=tiempom(j)/sum(E(:,j));
end
% media de los tiempos medios

```

```

TM=zeros(n/rep,1);
TIEMPMEDIO=zeros(n/rep,rep);
control=1;
for i=1:n/rep
    sumtm=0;
    k=1;
    for j=control:rep*i
        sumtm=sumtm+tiempom(j);
        TIEMPMEDIO(i,k)=tiempom(j);
        if k<rep
            k=k+1;
        else
            k=1;
        end
    end
    control=control+rep;
    TM(i) = sumtm/rep; % tiempo medio promedio por experimento
end
disp('El tiempo medio del trazador por experimento es:'), disp(TM)
disp('El tiempo de residencia por experimento es:'), disp(Tres)
%% Genero la distribucion de tiempos de residencia adimensional
% son 4 matrices de la cantidad de experimentos diferentes
% Eadr y tr es respecto del tiempo medio es el del reactor
% Eadt y tt es respecto del tiempo medio es el del trazador
cte=0;
CTE=0;
control=rep;
k=1;
for j=1:n
    if j <= control
    else
        k=k+1;
        control = control + rep;
        CTE=0;
    end
    for i=1:g(j)
        Eadr(i+CTE,k)=E(i,j)*Tres(R(i+cte)); %genero distribucion de
tiempos de residencia adimensional respecto del reactor
        tr(i+CTE,k)=tiempo(i,j)/Tres(R(i+cte)); % genero tiempo
adiemnsional respecto del reactor
        Eadt(i+CTE,k)=E(i,j)*tiempom(j); %genero distribucion de tiem-
pos de residencia adimensional respecto del trazador
        tt(i+CTE,k)=tiempo(i,j)/tiempom(j); % genero tiempo adiemnsio-
nal respecto del trazador
    end
    CTE=CTE+g(j);
    cte=cte+g(j);
end
%% Genero los vectores de forma ordenada para cada replica
[TR,cambios1] = sort(tr,1); % me ordena la matriz en orden creciente
hacia abajo
[TT,cambios2] = sort(tt,1); % y obtiene los cambios hechos
EADR=zeros(length(tr(:,1)),n/rep);
EADT=zeros(length(tt(:,1)),n/rep);
% ahora hago los cambios en la matriz Ead, que corresponden a los de
la
% matriz Tad
for j=1:n/rep
    for i=1:length(tr(:,1))
        EADR(i,j)=Eadr(cambios1(i,j),j);
        EADT(i,j)=Eadt(cambios2(i,j),j);
    end
end

```

```

end
end
%% Realizo el suavizado y guardo los resultados
%maximo=zeros(n/rep,1);
%Emeseta=zeros(n/rep,1);
%Relacion=zeros(n/rep,1);
guardar=fopen('mallas.xls','w');
fprintf(guardar, 'tadr\t Eadr-suavizado\t Eadtsuav\t EADR\t tadt\t E-
ADT\t Experimento');
fprintf(guardar, ' \n');

cte=0;
hold on
for j=1:n/rep
    vectorindices = EADR(:,j);
    Indices = find(vectorindices);
    EADRvector = EADR(Indices,j);
    EADTvector = EADT(Indices,j);
    TRvector = TR(Indices,j);
    TTvector = TT(Indices,j);
    yyr = smooth(TRvector,EADRvector,20); %suavizado teniendo en
cuenta T residencia
    yyt = smooth(TTvector,EADTvector,20); %suavizado teniendo en cuen-
ta T medio del trazador

    %plot(TRvector,yyr), grid
    %gscatter(TRvector,EADRvector,[],',','.',5)
    %figure
    plot(TTvector,yyt), grid
    %gscatter(TTvector,EADTvector,[],',','.',5)

    % guardo resultados
    for i=1:length(Indices)
        fprintf(guardar, '%16.12f\t %16.12f\t %16.12f\t %16.12f\t
%16.12f\t %16.12f\t %16.12f' , TRvector(i), yyr(i), yyt(i), EADRvec-
tor(i), TTvector(i), EADTvector(i), R(i+cte));
        fprintf(guardar, ' \n');
    end
    cte=cte+length(Indices);
    fprintf(guardar, ' \n');
    %maximo(j)=max(yyt); %busco el maximo valor de cada curva suaviza-
da para usar luego
    %hombro=find(0.64 < TTvector & TTvector < 0.7); % busco esos valo-
res para la meseta
    %Emeseta(j)=yyt(hombro(1));
    %Relacion(j)=maximo(j)/Emeseta(j); %calculo la diferencia entre
los picos maximos y las mesetas
end
hold off
fclose (guardar);
end
-----

```

#### IV.5 Referencias bibliográficas

- [1] P.V. Danckwerts, Continuous flow systems: Distribution of residence times, *Chemical Engineering Science*, **2** (1953) 1-13.
- [2] R.K. Westerterp, W.P.M. Van Swaaij, A.A.C.M. Beenackers, *Chemical Reactor Design and Operation, 2d Edition*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [3] S.H. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th Edition*, Prentice Hall, New Jersey, 2005.
- [4] J.F. Richardson, D.G. Peacock, Chemical and Biochemical Reactors and Process Control (3rd Edition), in: *Coulson and Richardson's Chemical Engineering Volume 3*, Elsevier, Netherlands, 1994.
- [5] O. Levenspiel, J.C.R. Turner, The interpretation of residence-time experiments, *Chemical Engineering Science*, **25** (1970) 1605-09.
- [6] O. Levenspiel, B.W. Lai, C.Y. Chatlynne, Tracer curves and the residence time distribution, *Chemical Engineering Science*, **25** (1970) 1611-13.
- [7] O. Levenspiel, *Tracer Technology: Modeling the Flow of Fluids*, Springer-Verlag New York Inc., 2011.
- [8] U.M. López-García, P.E. Hidalgo, J.C. Olvera, F. Castañeda, H. Ruiz, G. Orozco, The hydrodynamic behavior of a parallel-plate electrochemical reactor, *Fuel*, **110** (2013) 162-70.
- [9] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition*, Wiley, 1998.
- [10] D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial electrochemistry. 2nd edition*, Chapman & Hall, 1990.
- [11] R.E.W. Jansson, R.J. Marshall, Axial dispersion in parallel channel electrochemical cells, *Electrochimica Acta*, **27** (1982) 823-31.
- [12] R.J. Marshall, R.E.W. Jansson, Segregated flows in model cells, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **30** (1980) 359-66.
- [13] P. Trinidad, C. Ponce de León, F.C. Walsh, The application of flow dispersion models to the FM01-LC laboratory filter-press reactor, *Electrochimica Acta*, **52** (2006) 604-13.
- [14] C. Bengoa, A. Montillet, P. Legentilhomme, J. Legrand, Characterization and Modeling of the Hydrodynamic Behavior in the Filter-Press-Type FM01-LC Electrochemical Cell by Direct Flow Visualization and Residence Time Distribution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39** (2000) 2199-206.

- [15] P. Trinidad, F.C. Walsh, Hydrodynamic behaviour of the FM01-LC reactor, *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 493-502.
- [16] M.I. Kerwick, S.M. Reddy, A.H.L. Chamberlain, D.M. Holt, Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection?, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 5270-77.
- [17] A.M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, J. Rodriguez Ruiz, Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides, *Journal of Applied Electrochemistry*, **39** (2009) 2083-92.
- [18] A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, A. Da Pozzo, Electrochemical treatment of water containing chlorides under non-ideal flow conditions with BDD anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **41** (2011) 1087-97.
- [19] E.R. Henquín, A.N. Colli, M.E.H. Bergmann, J.M. Bisang, Characterization of a bipolar parallel-plate electrochemical reactor for water disinfection using low conductivity drinking water, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **65** (2013) 45-52.
- [20] A.N. Colli, J.M. Bisang, Validation of Theory with Experiments for Local Mass Transfer at Parallel Plate Electrodes under Laminar Flow Conditions, *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (2013) E5-E11.
- [21] D.J. Matić, B. Lovreček, D. Skansi, The rotating cylinder electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **8** (1978) 391-98.
- [22] F. Coeuret, *Elements de genie electrochimique*, Tec & Doc Lavoisier, Paris, 1984.
- [23] A. Eklund, D. Simonsson, Enhanced mass transfer to a rotating cylinder electrode with axial flow, *Journal of Applied Electrochemistry*, **18** (1988) 710-14.

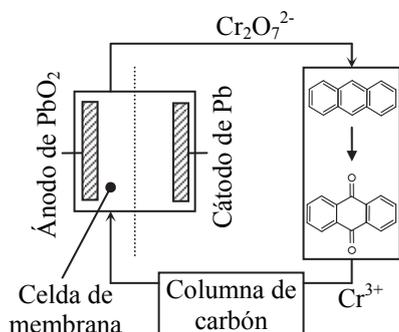
# Capítulo V

Sistemas electroquímicos  
recirculantes



## V.1 Introducción

En años recientes, debido a leyes ambientales más estrictas y al advenimiento de

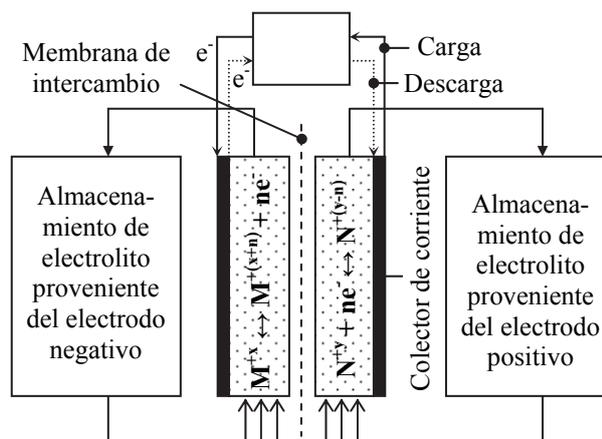


**Figura V-1.** Proceso de electro-síntesis indirecta para la oxidación de antraceno hacia antraquinona.

nuevos materiales electro-activos que mejoran las condiciones de reacción, se han revalorizado técnicas electroquímicas como competidoras de las convencionales para la reducción de la carga contaminante de efluentes. Éstas son atractivas no sólo en términos de costo sino también por la gran eficiencia y poco espacio requerido [1]. Debido a la complejidad de los equipos utilizados, es de esperar que al momento de realizar el diseño,

prueba piloto o cambio de escala [2], ninguno se comporte bajo los conocidos modelos de mezcla perfecta o flujo pistón.

Un posible modo de operación, frecuentemente usado en remoción de contaminantes [3], purificación electroquímica de gases [4], electro-síntesis indirecta [5], electro-síntesis de compuestos orgánicos [6], en procesos que necesiten de la regeneración de algún reactivo [7] y en almacenamiento y generación de energía (baterías de flujo) [8-11] es aquél en que existe una continua recirculación entre un gran tanque de almacenaje y un reactor (sistema recirculante), Figuras V-1, V-2 y V-3. De esta forma, al cabo de un tiempo de funcionamiento, se obtiene la remoción del contaminante, síntesis del producto, regeneración del reactivo o carga-descarga de la batería.

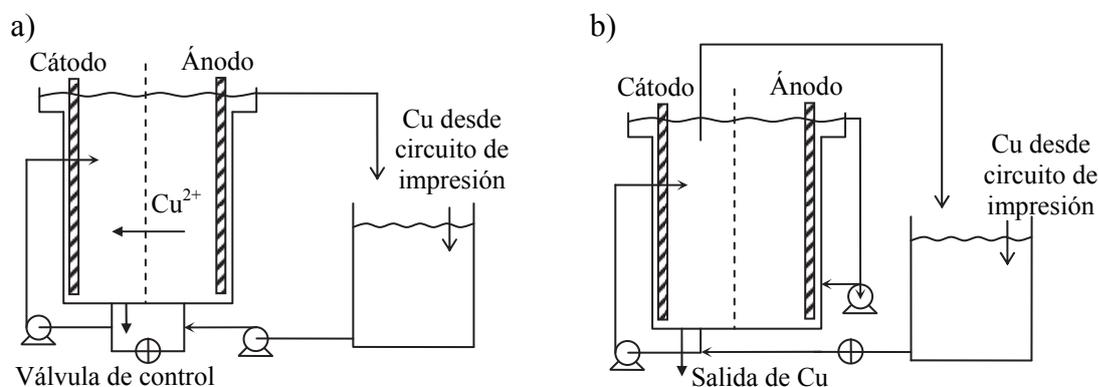


**Figura V-2.** Batería de flujo.

Aunque las desviaciones de la idealidad son poco importantes en equipos donde la conversión por paso es pequeña [12], en este tipo de arreglo pueden verse mayormente

te afectadas, ya que una pequeña anomalía del flujo es incrementada por las numerosas veces que recircula el fluido entre uno y otro equipo. Walker y Wragg [13] han desarrollado un modelo riguroso que consiste en considerar FP para el reactor y MP para el reservorio, se supone que a tiempo inicial la concentración en el reactor es la de EE. Se compara la solución con respecto al pseudo-estado estacionario, reactor infinitamente más pequeño que el reservorio, y en relación a un modelo con MP en el reactor y el reservorio. Finalmente, han indicado que es muy importante, en sistemas recirculantes, ser capaces de predecir la variación de la concentración de las especies reaccionantes respecto del tiempo.

Este tipo de procedimiento se ha usado para reducir cromo (VI) a cromo (III) [14], oxidar cianuro [15], y remover efluentes provenientes de la fundición de cobre [16], los cuales contenían arsénico, cadmio, zinc y cobre. Asimismo, Ahmed Basha y col. [17], utilizando un sistema recirculante, evaluaron las condiciones óptimas del pretratamiento de efluentes de la industria de la curtiembre.



**Figura V-3.** Reactor electroquímico Capenhurst de regeneración de compuestos de grabado, a) agente de grabado: cloruro de cobre, b) agente de grabado: solución amoniacal.

Ponce de León y col. [18] caracterizaron la transferencia de materia, caída de presión y comportamiento hidrodinámico en un reactor filtro prensa industrial con cinco electrodos bipolares, recirculante, utilizando una reacción redox ( $3\text{Br}^- = \text{Br}^{3-} + 2\text{e}^-$ ). Mientras que Nava y col. [19] han analizado el comportamiento de un reactor tridimensional con electrodo de carbón vítreo reticulado de configuración flujo a través, asocia-

do a un tanque de almacenaje, bajo diferentes condiciones hidrodinámicas y cinéticas. Adicionalmente, Kreysa y Schaller [20] han propuesto una forma de determinar el coeficiente de dispersión por medio de un sistema recirculante sin inyección de trazador. El método consiste en colocar el equipo, sometido a medición, en recirculación con un reactor electroquímico que cumple con el modelo de MP. Se usa una reacción controlada por transferencia de materia y se mide la concentración de la especie reaccionante en función del tiempo.

Usualmente los reactivos se encuentran en baja concentración, por lo que a potenciales altos la velocidad de reacción es dominada por la transferencia de materia. Así, reactores electroquímicos con electrodos cilíndricos rotatorios, REEER, son sugeridos para incrementar la transferencia de masa, debido al movimiento del electrodo, y adicionalmente remover en forma sencilla el depósito metálico. Al respecto, se han realizado resúmenes [21-23] del estado del arte de este tipo de equipos. Reade y col. [24] utilizaron un REEER con un electrodo de carbón vítreo reticulado para remover cadmio y cobre. Trabajaron a 1500 rpm en un reactor discontinuo sin recirculación, midiendo la caída de la concentración de las especies en el tiempo. Robinson y Walsh [25] han empleado un reactor industrial con electrodo cilíndrico rotatorio asociado a un tanque de almacenaje para remover cobre en baja concentración. Gabe y Walsh [26] han mostrado la complejidad de estas unidades en lo que respecta a su comportamiento fluidodinámico y la dificultad que presenta el tratamiento matemático.

En los trabajos citados se observa la utilización de modelos ideales con el objetivo de describir el funcionamiento de los sistemas. El comportamiento real se desvía siempre de las situaciones ideales. Las desviaciones del flujo modifican el rendimiento y distorsionan la información cuando se desean obtener en el laboratorio parámetros cinéticos o fisicoquímicos que serán utilizados posteriormente a nivel piloto o industrial. Es por ello que en el presente capítulo se plantea el estudio de este tipo de sistemas mediante un modelo semi-empírico como el de dispersión axial.

## V.2 Modelos matemáticos

### V.2.a.1 Modelo de dispersión

El comportamiento temporal de un reactor electroquímico de acuerdo con el modelo de dispersión esta dado por la siguiente ecuación [27]:

$$\tau_R \frac{\partial c(t, X)}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 c(t, X)}{\partial X^2} - \frac{\partial c(t, X)}{\partial X} - \frac{j(t, X) a_e \tau_R}{v_e F \varphi} \quad (V.1)$$

Bajo operación potencioestática, la cinética a altos potenciales viene dada por [27]:

$$j(t, X) = v_e F k c(t, X) \quad (V.2)$$

Siendo

$$k = \frac{k_f}{1 + Da} \quad (V.3)$$

El número de Damköhler, Da, es definido como:

$$Da = \frac{k_f}{k_m} \quad (V.4)$$

Altos valores del número de Damköhler indican una aproximación al control por transferencia de masa y  $Da \ll 1$  significa control cinético. Introduciendo la Ecuación (V.2) en (V.1) y adimensionalizando, es:

$$\frac{\partial C(T, X)}{\partial T} = \frac{R}{Pe} \frac{\partial^2 C(T, X)}{\partial X^2} - R \frac{\partial C(T, X)}{\partial X} - R\beta C(T, X) \quad (V.5)$$

Con las siguientes condiciones inicial y de contorno

$$T=0 \quad C(0, X) = 1 \quad (V.6)$$

$$X=0, T>0 \quad C(T, 0) - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C(T, X)}{\partial X} \Big|_{X=0} = C_1(T) \quad (V.7)$$

$$X=1 \quad \left. \frac{\partial C(T, X)}{\partial X} \right|_{X=1} = 0 \quad (\text{V.8})$$

$$\text{Siendo} \quad \beta = \frac{k a_e \tau_R}{\varphi} \quad (\text{V.9})$$

Donde,  $\beta$  es un parámetro adimensional que relaciona la cinética electroquímica,  $k$ , propiedades del electrodo,  $a_e$  y  $\varphi$ , con el tiempo de residencia del reactor,  $\tau_R$ .

Realizando un balance de masa en el reservorio, es:

$$\frac{dC_i(T)}{dT} = C_o - C_i(T) \quad (\text{V.10})$$

Siendo  $C_i$  la concentración en el reservorio y  $C_o$  la de salida del reactor.

$$\text{Con} \quad C(T, X) = \frac{c(t, X)}{c^0}; \quad T = \frac{t}{\tau_M} = \frac{t}{R\tau_R}; \quad R = \frac{\tau_M}{\tau_R} = \frac{V_M}{V_R} \quad (\text{V.11})$$

La solución de las Ecuaciones (V.5) a (V.10) con la condición inicial (V.6) y las condiciones de contorno (V.7) y (V.8) depende del número de Peclet. Aplicando la transformada de Laplace se arriba a:

$$\bar{C}_i(s) = \frac{1 + (s + \beta R)^{-1} \left\{ 1 + 4\sigma e^{(Pe/2)} \left[ (1 - \sigma)^2 e^{(-Pe\sigma/2)} (1 + \sigma)^2 \left( \frac{Pe\sigma}{2} \right) \right]^{-1} \right\}}{\left\{ s + 1 + 4\sigma e^{(Pe/2)} \left[ (1 - \sigma)^2 e^{(-Pe\sigma/2)} (1 + \sigma)^2 \left( \frac{Pe\sigma}{2} \right) \right]^{-1} \right\}} \quad (\text{V.12})$$

La inversión de la Ecuación (V.12) al espacio temporal se realizó numéricamente [28].

La deducción de la misma es mostrada en el Apéndice V.10-A.1.

### V.2.a.2 Modelo de dispersión simplificado

Para  $R \gg 1$  (pseudo-estado estacionario) la Ecuación (V.5) es simplificada a:

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 C(T, X)}{dX^2} - \frac{dC(T, X)}{dX} - \beta C(T, X) = 0 \quad (\text{V.13})$$

Resolviendo las Ecuaciones (V.13) y (V.10) con las condiciones de contorno (V.7) y (V.8), es:

$$C(T, X) = 2 \frac{(1+\Lambda)e^{\left(\frac{Pe\Lambda}{2}(1-X)\right)} - (1-\Lambda)e^{\left(-\frac{Pe\Lambda}{2}(1-X)\right)}}{(1+\Lambda)^2 e^{\left(\frac{Pe\Lambda}{2}\right)} - (1-\Lambda)^2 e^{\left(-\frac{Pe\Lambda}{2}\right)}} e^{\left(\frac{Pe}{2}X\right)} C_i(T) \quad (V.14)$$

Donde

$$\Lambda = \sqrt{1 + \frac{4\beta}{Pe}} \quad (V.15)$$

Combinando las Ecuaciones (V.10) y (V.14), y evaluando el resultado en  $X = 1$ , se obtiene:

$$\frac{dC_i(T)}{dT} = -C_i(T) \left[ 1 - \frac{4\Lambda e^{\left(\frac{Pe}{2}\right)}}{(1+\Lambda)^2 e^{\left(\frac{Pe\Lambda}{2}\right)} - (1-\Lambda)^2 e^{\left(-\frac{Pe\Lambda}{2}\right)}} \right] \quad (V.16)$$

Integrando la Ecuación (V.16) con la condición inicial (V.6), es:

$$C_i(T) = e^{-T \left[ 1 - \frac{4\Lambda e^{\left(\frac{Pe}{2}\right)}}{(1+\Lambda)^2 e^{\left(\frac{Pe\Lambda}{2}\right)} - (1-\Lambda)^2 e^{\left(-\frac{Pe\Lambda}{2}\right)}} \right]} \quad (V.17)$$

La Ecuación (V.17) fue obtenida por Mustoe y Wragg [29].

### V.2.b.1 Modelo de mezcla perfecta ( $Pe \rightarrow 0$ )

Si se considera que el reactor opera bajo el modelo de mezcla perfecta, que supone que en un mismo momento todas las propiedades son idénticas dentro del equipo, el balance de masa en el mismo es:

$$\frac{dC_o(T)}{dT} = RC_i - R(1+\beta)C_o \quad (V.18)$$

El sistema de Ecuaciones (V.10) y (V.18), posee la siguiente solución analítica [30]:

$$C_i(T) = \frac{1}{r_2 - r_1} [r_2 \exp(r_1 T) - r_1 \exp(r_2 T)] \quad (V.19)$$

Donde 
$$r_{1,2} = -\frac{1+R(1+\beta)}{2} \pm \frac{\sqrt{(1+R(1+\beta))^2 - 4\beta R}}{2} \quad (\text{V.20})$$

La deducción de su obtención se encuentra en la bibliografía [31]

### ***V.2.b.2 Modelo de mezcla perfecta simplificado***

Asumiendo nuevamente que  $R \gg 1$ , la Ecuación (V.18) se transforma en:

$$C_o = \frac{C_i}{(1+\beta)} \quad (\text{V.21})$$

Reemplazando (V.21) en (V.10)

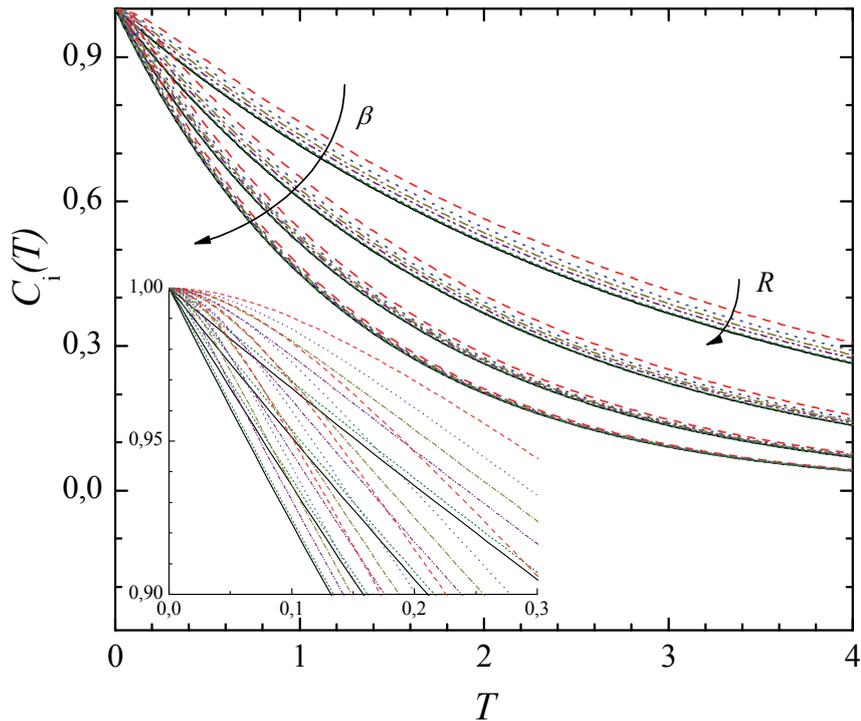
$$(1+\beta) \frac{dC_i(T)}{dT} = -\beta C_i(T) \quad (\text{V.22})$$

Resolviendo (V.22) con la condición inicial (V.6), se obtiene:

$$C_i(T) = e^{-T\left(\frac{\beta}{1+\beta}\right)} \quad (\text{V.23})$$

La Figura V-4 muestra la concentración adimensional en el reservorio como una función del tiempo adimensional para diferentes valores de  $\beta$  y  $R$ , utilizando el modelo de MP acoplado a un reservorio, Ecuación (V.19). El inserto corresponde al desempeño para el principio del experimento.

El comportamiento de acuerdo a la Ecuación (V.23), que asume que el volumen del reservorio es mucho mayor que el del reactor se indica como líneas continuas. Como era esperado, el incremento de  $\beta$  aumenta la eficiencia del reactor y para un mismo valor de  $\beta$  el comportamiento predicho por el modelo riguroso se aproxima al simplificado cuando aumenta  $R$ . La mayor diferencia entre ambas ecuaciones se encuentra en el rango medio de  $T$ . Finalmente, se observa que el desempeño predicho por la ecuación simplificada es más eficiente que el que predice la ecuación rigurosa, debido a que la Ecuación (V.23) asume que el reactor electroquímico se encuentra en EE.

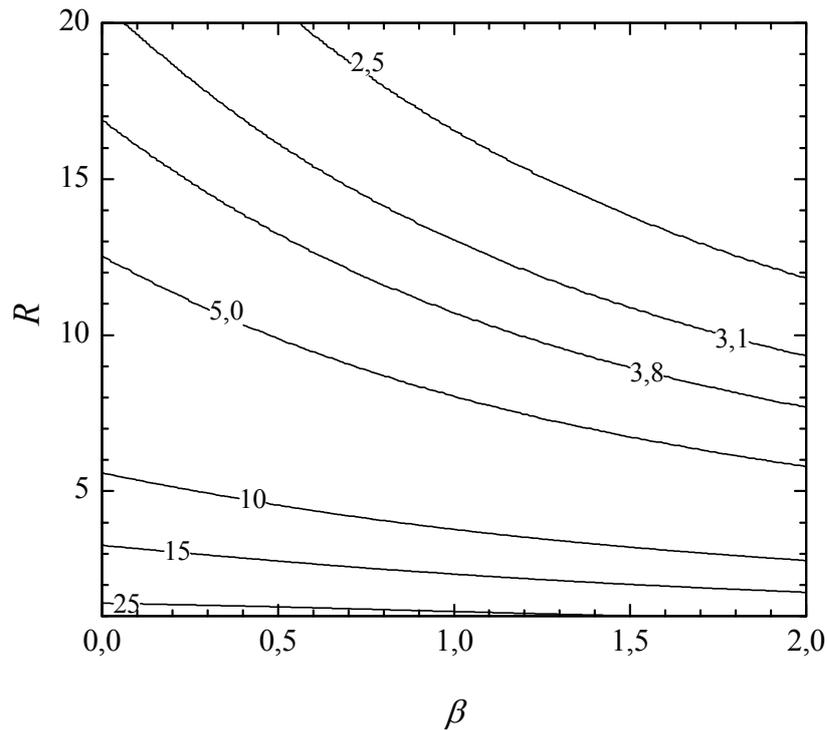


**Figura V-4.** Concentración adimensional en el reservorio en función del tiempo para un reactor electroquímico de MP acoplado a un reservorio de acuerdo con la Ec. (V.19) para diferentes valores de  $\beta$  y  $R$ .  $\beta = 0,01; 0,02; 0,05; \text{ y } 0,1$ .  $R: 5, 8, 12, 20, \text{ y } 100$ . Líneas llenas: comportamiento de acuerdo con la Ec. (V.23). Inserto: vista expandida para bajos valores de  $T$ .

La Figura V-5 resume el comportamiento de un reactor electroquímico acoplado a un reservorio de acuerdo a las Ecuaciones (V.19) y (V.23). Los resultados son presentados en forma de perfiles iso- $\lambda_E$ . Estando  $\lambda_E$  dado por la Ecuación (V.24).  $T$  fue evaluado con la Ecuación (V.23), para el 50 % de conversión. Se observan las máximas desviaciones para valores bajos de  $\beta$  y  $R$ . Asimismo las diferencias son siempre positivas.

$$\lambda_E = \frac{C_i^{\text{Riguroso}} - C_i^{\text{Simplificado}}}{C_i^{\text{Riguroso}}} 100 \quad (\text{V.24})$$

Donde las Ecuaciones (V.19) y (V.23) son usadas para la Figura V-5, modelo de MP. Mientras que las Ecuaciones (V.29) y (V.33) son utilizadas dentro de la Ecuación (V.24) para generar la Figura V-7, modelo de FP. Finalmente, la comparación entre la inversión numérica de la Ecuación (V.12) con las Ecuaciones (V.23) y (V.33) es informada en la Figura V-8.



**Figura V-5.** Gráficas de contorno de  $\lambda_E$ , Ecuación (V.24), para un reactor electroquímico de tanque agitado acoplado a un reservorio como función de  $\beta$  y  $R$ .

### V.2.c.1 Modelo de Flujo pistón ( $Pe \rightarrow \infty$ )

Tomando el límite de (V.5) cuando  $Pe \rightarrow \infty$ , es:

$$\frac{\partial C(T, X)}{\partial T} = -R \frac{\partial C(T, X)}{\partial X} - R\beta C(T, X) \quad (\text{V.25})$$

Walker y Wragg [13] asumen, para simplificar el problema, que la condición inicial en el reactor es una función de la posición y está dada por la condición de estado estacionario como sigue:

$$T=0 \quad C(0, X) = e^{-\beta X} \quad (\text{V.26})$$

La solución rigurosa del sistema de Ecuaciones (V.25) y (V.10) con la condición inicial (V.26) y la siguiente CB

$$X=0 \quad C(T, 0) = C_i(T) \quad (\text{V.27})$$

es, para la concentración en el reservorio [13]:

$$C_i(T) = \left\{ 1 + [1 - e^{(\beta)}] \int_0^T \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(z - nR^{-1})^n}{n! [e^{(\beta)}]^{n+1}} e^{(-z + nR^{-1})} dz \right\} \quad (V.28)$$

donde  $z$  es una variable de integración.

Cambiando la CI (V.26) por una más real, Ecuación (V.6) [32]. Se ha encontrado que la concentración en el reservorio viene dada por:

$$C_i(T) = e^{-\beta RT} \left\{ 1 + \beta e^\beta R \times \int_0^T e^{\beta Rz} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{(z - nR^{-1})^n}{(e^\beta)^{n+1}} e^{(-z + nR^{-1})} dz \right\} \quad (V.29)$$

La deducción de la Ecuación (V.29) se encuentra en forma detallada en el Apéndice V.10-A.2.

### V.2.c.2 Modelo de flujo pistón simplificado

Para  $R \gg 1$  (pseudo-estado estacionario) la Ecuación (V.25) es simplificada a

$$\frac{dC(X)}{dX} = -\beta C(X) \quad (V.30)$$

Integrando (V.30) con la condición de borde (V.27), y evaluando en  $X = 1$ , es:

$$C_o(T) = C_i(T) e^{-\beta} \quad (V.31)$$

Combinando las Ecuaciones (V.10) y (V.31), se obtiene:

$$\frac{dC_i(T)}{dT} = -C_i(T) [1 - e^{-\beta}] \quad (V.32)$$

Integrando la Ecuación (V.32) con la condición inicial (V.6), se obtiene:

$$C_i(T) = e^{-T[1 - e^{-\beta}]} \quad (V.33)$$

### V.2.c.3 Comportamiento límite

La Ecuación (V.23) puede ser obtenida como un caso límite de la Ecuación (V.33) para pequeños valores de  $\beta$ . La exponencial puede ser expresada como:

$$e^\beta \approx 1 + \beta \quad (\text{V.34})$$

Introduciendo (V.34) en (V.33) se obtiene la Ecuación (V.23).

Finalmente, para  $\beta \ll 1$ , (V.23) es simplificada a:

$$C_i(T) = e^{-\beta T} \quad (\text{V.35})$$

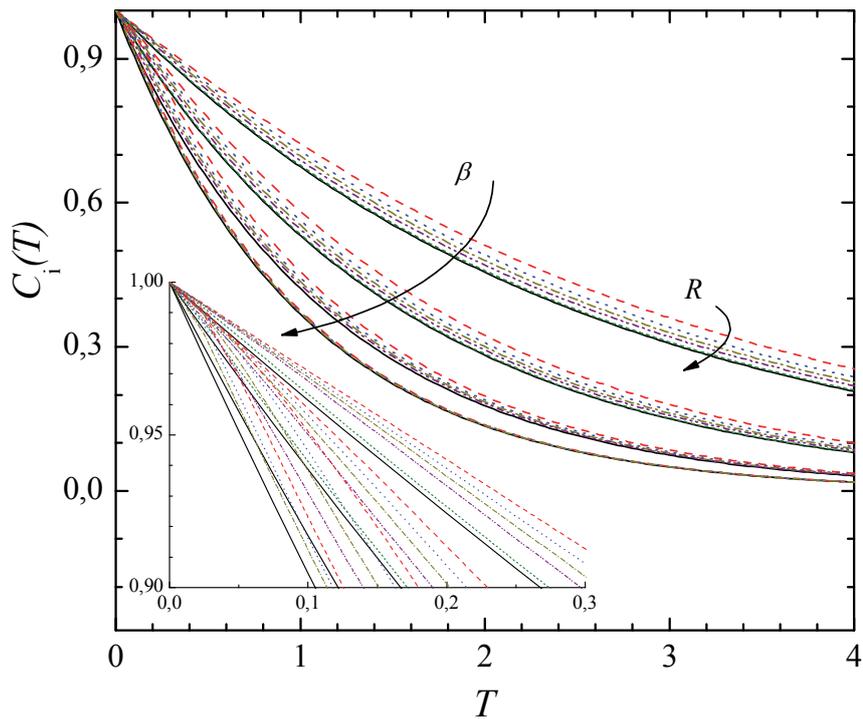
Introduciendo (V.9) en (V.35) y asumiendo que el volumen del reservorio es aproximadamente el volumen total de electrolito, es:

$$C_i(t) = e^{-ka_e t} \quad (\text{V.36})$$

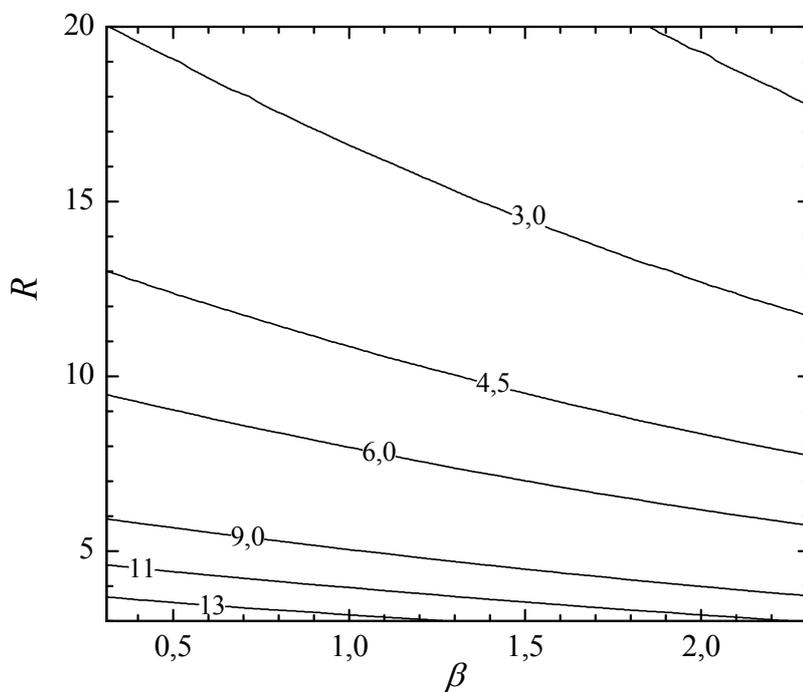
La Ecuación (V.36) es válida para un reactor discontinuo. Goodridge y Scott [33] indican que en régimen turbulento la Ecuación (V.36) es válida para  $L/d_h < 4500$ .

La Figura V-6 muestra la concentración adimensional en el reservorio como una función del tiempo adimensional para diferentes valores de  $\beta$  y  $R$  en un reactor electroquímico que cumple con el modelo de flujo pistón y se encuentra asociado a un reservorio, Ecuación (V.29), el inserto corresponde al comportamiento al inicio del experimento. El desempeño de acuerdo a la Ecuación (V.33), la cual asume que el volumen del reservorio es mucho mayor al del reactor, se muestra como líneas llenas.

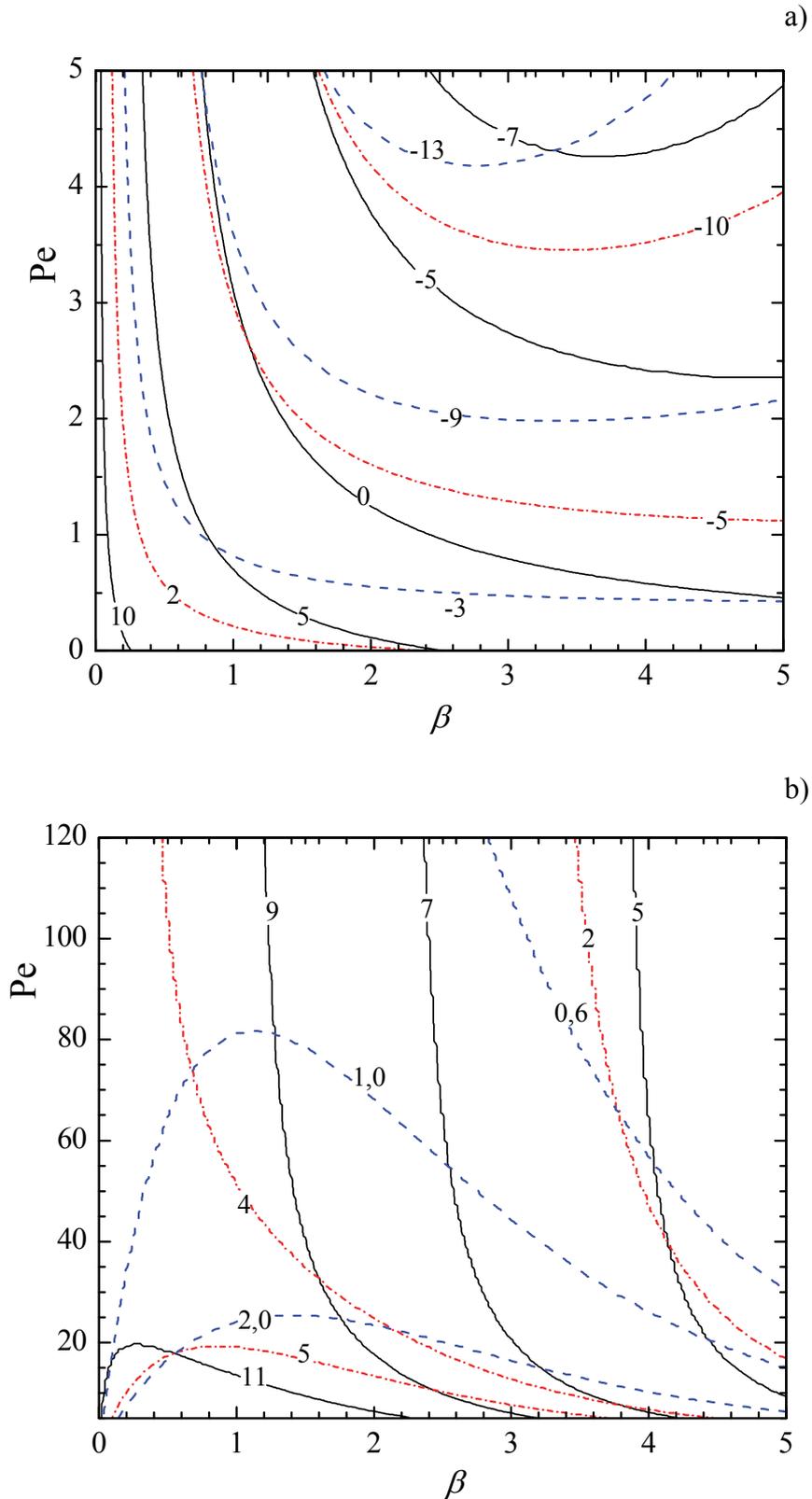
La Figura V-7 resume los perfiles iso- $\lambda_E$ , dados por la Ecuación (V.24), para un reactor electroquímico que cumple con el modelo de flujo pistón asociado a un tanque del almacenaje de acuerdo a las Ecuaciones (V.29) y (V.33). Las Figuras V-6 y V-7 muestran una performance similar a las Figuras V-4 y V-5, las cuales son válidas para un reactor electroquímico que cumple con el modelo de mezcla perfecta asociado a un reservorio.



**Figura V-6.** Concentración adimensional en el reservorio como una función del tiempo para el modelo de FP de un reactor electroquímico acoplado a un reservorio de acuerdo a la Ecuación (V.29) para diferentes valores de  $\beta$  y  $R$ .  $\beta$ : 0,5; 1; 2; y 10.  $R$ : 5; 8; 12; 20; y 100. Líneas llenas: Comportamiento de acuerdo a la Ecuación (V.33). Inserto: acercamiento para bajos tiempos.



**Figura V-7.** Diagrama de contorno  $\lambda_E$ , de acuerdo a las Ecuaciones (V.29) y (V.33), para un reactor electroquímico que cumple con el modelo de flujo pistón acoplado a un reservorio, como función de  $R$  y  $\beta$ .

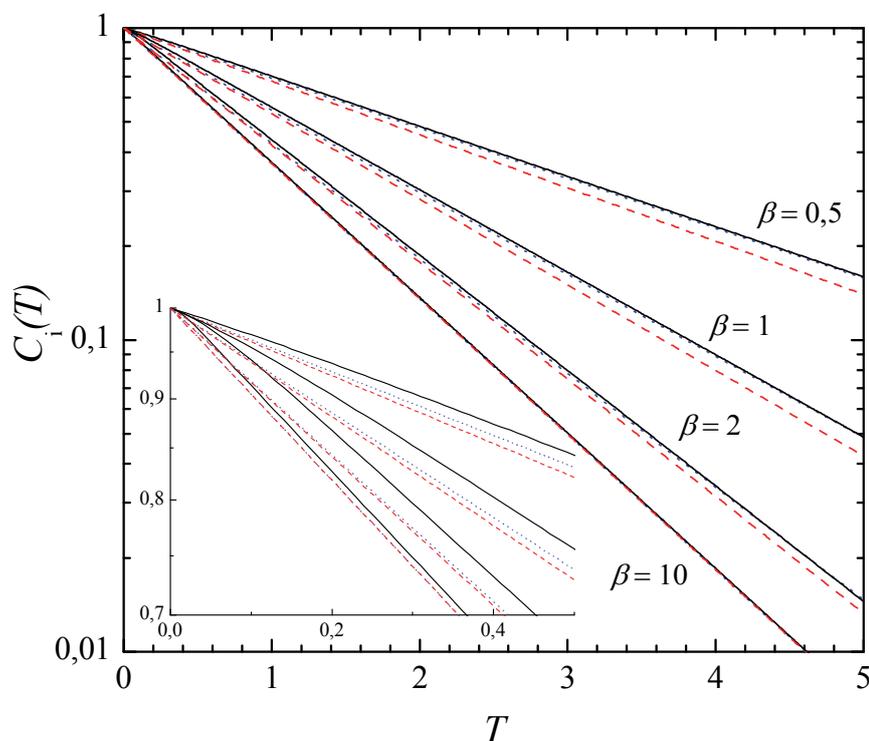


**Figura V-8.** Gráficas de contorno  $\lambda_E$ . a)  $\lambda_E$  fue evaluado de acuerdo con la inversión numérica de la Ecuación (V.12) y la Ecuación (V.23). b)  $\lambda_E$  fue evaluado de acuerdo a la inversión numérica de la Ecuación (V.12) y la Ecuación (V.33). Líneas llenas:  $R = 5$ ; Líneas punteadas:  $R = 15$ ; Líneas a trazos:  $R = 100$ .

Finalmente, se propone una gráfica que sirve como juicio de admisibilidad de las Ecuaciones (V.23) y (V.33) respecto del MDA, la Figura V-8 muestra  $\lambda_E$  usado como criterio de la estimación de error para diferentes valores de los parámetros adimensionales  $\beta$ ,  $R$  y  $Pe$ .

### V.3 Determinación de la constante cinética

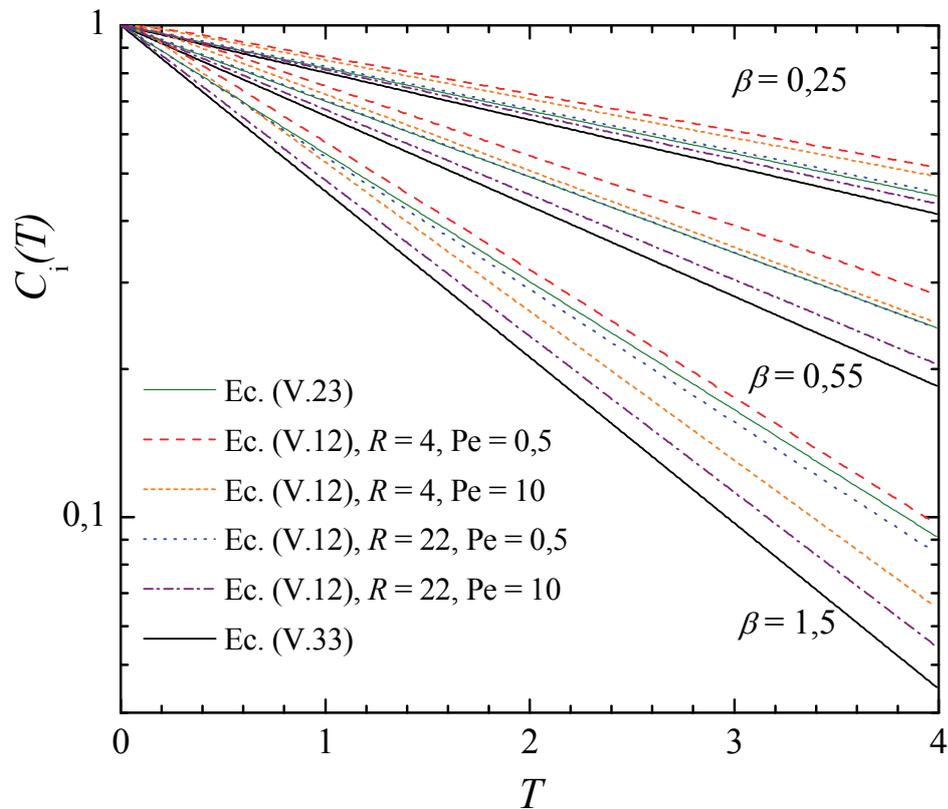
De acuerdo a las Ecuaciones (V.17), (V.23), (V.33) y (V.36) el logaritmo de la concentración en el reservorio muestra siempre una relación lineal con el tiempo. Esta relación lineal, en coordenadas semilogarítmicas, es usualmente utilizada para determinar la constante cinética de la reacción. Sin embargo, el valor real de esta constante cinética calculado desde la pendiente de la recta, depende del modelo matemático adoptado para representar al reactor electroquímico. Es por ello, que se necesita información adicional acerca del comportamiento hidrodinámico del sistema con el objetivo de elegir la ecuación apropiada para llevar a cabo este cálculo.



**Figura V-9.** Comparación de la concentración en el reservorio para un reactor de flujo pistón acoplado a un reservorio. Línea llena: Ecuación (V.29); línea de puntos: Ecuación (V.28); y línea de rayas: Ecuación (V.33).  $R = 10$ . Inserto: vista aumentada para bajos  $T$ .

La Figura V-9 muestra el comportamiento temporal de un reactor electroquímico de acuerdo al modelo de flujo pistón, acoplado a un reservorio. Se informa la conducta de los modelos más rigurosos, Ecuaciones (V.28) y (V.29), respecto del más simplificado, Ecuación (V.33). Puede verse que ambos modelos rigurosos dan resultados similares, mientras que todos los procedimientos presentan una performance análoga cuando  $\beta$  es muy alto.

La Figura V-10 compara el comportamiento de un sistema recirculante, de acuerdo al modelo de dispersión axial, inversión numérica de la Ecuación (V.12), con aquella de los modelos simplificados dadas por las Ecuaciones (V.23) y (V.33). Como se esperaba, la Ecuación (V.33) muestra el reactor electroquímico con mejor performance, mientras que el comportamiento temporal predicho por la inversión numérica de la Ecuación (V.12) es fuertemente dependiente del conjunto de parámetros  $R$ ,  $\beta$  y  $Pe$ .



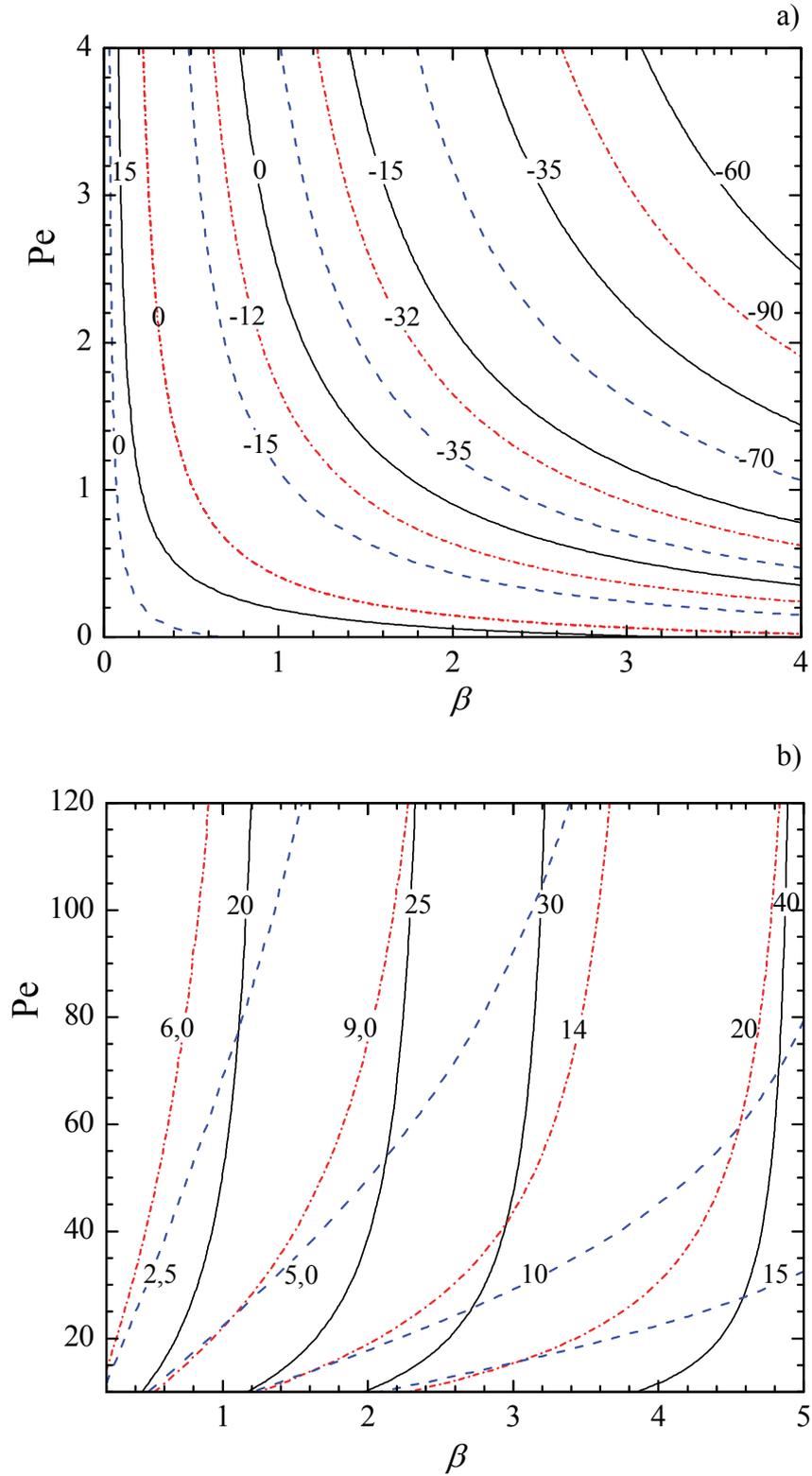
**Figura V-10.** Comparación de la concentración adimensional en el reservorio como una función del tiempo para un reactor electroquímico que cumple con el modelo de dispersión, asociado a un tanque de almacenaje, inversión numérica de la Ecuación (V.12), con los modelos simplificados dados por las Ecuaciones (V.23) y (V.33) para diferentes valores de  $\beta$ ,  $R$  y  $Pe$ .

#### V.4 Gráficas de error del MDA riguroso vs. MP y FP simplificados

Estudios de laboratorio con reactores electroquímicos en sistemas recirculantes son frecuentemente utilizados para evaluar la constante cinética. Por ello, en la presente tesis se define el error en el cálculo de  $\beta$  como:

$$\text{Error} = \frac{\beta_{\text{Ec. (V.12)}} - \beta_{\text{Ec. (V.23) o Ec. (V.33)}}}{\beta_{\text{Ec. (V.12)}}} \times 100 \quad (\text{V.37})$$

La Ecuación (V.37) es mostrada como perfiles iso-error, en término del número de Peclet y  $\beta$  para diferentes relaciones de volumen,  $R$ . Los resultados de la Ecuación (V.12) son comparados con aquéllos dados por la Ecuación (V.23), válidos para un reactor electroquímico que cumple con el modelo de MP asociado a un tanque de almacenaje para valores altos de  $R$ , en la Figura V-11 a) y con aquéllos dados por la Ecuación (V.33), válidos para un reactor electroquímico que cumple con el modelo de FP asociado a un tanque de almacenaje para valores altos de  $R$ , Figura V-11 b). Se debe destacar que la Ecuación (V.12) toma en cuenta dos factores extras a las Ecuaciones (V.23) y (V.33), a saber: (i) el comportamiento temporal del reactor electroquímico y (ii) la presencia de dispersión dentro del mismo. De acuerdo con el primer factor, el reactor electroquímico según las Ecuaciones (V.23) y (V.33) es considerado como en estado estacionario. Luego, la correlación de datos experimentales con esas ecuaciones requiere valores de  $\beta$  menores que los dados por la inversión numérica de la Ecuación (V.12), por lo que el error en el cálculo de  $\beta$  será positivo para los modelos simplificados. Sin embargo, teniendo en cuenta la presencia de dispersión, el modelo de flujo pistón predice un comportamiento más eficiente que el modelo de dispersión, por lo que se requiere que los valores de  $\beta$  calculados con la Ecuación (V.33) sean menores que aquéllos dados por la inversión numérica de la Ecuación (V.12) dando un error también positivo.



**FiguraV-11.** Diagramas de contorno para el error en la evaluación de  $\beta$ . a) Comparación entre la inversión numérica de la Ecuación (V.12) con la Ecuación (V.23). b) Comparación entre la inversión numérica de la Ecuación (V.12) con la Ecuación (V.33). Líneas llenas:  $R = 5$ ; Líneas punteadas:  $R = 15$ ; Líneas a trazos:  $R = 100$ .

En contraste, el comportamiento predicho por el modelo de mezcla perfecta es menos eficiente que el dado por el modelo de dispersión, por lo que este último da valores menores de  $\beta$  para los mismos datos experimentales, lo que produce errores negativos. Se concluye, que ambos factores muestran una contribución contrapuesta cuando el modelo de dispersión es comparado con el de mezcla perfecta. Por lo que, el error en la evaluación de  $\beta$  puede ser positivo, negativo o nulo, dependiendo de la predominancia de cada factor, como se muestra en la Figura V-11 a).

En este caso es posible que ambos factores tengan efecto compensador, y las Ecuaciones (V.12) y (V.23) den el mismo resultado en la evaluación de  $\beta$ . Sin embargo, ambos factores contribuyen en la misma dirección cuando el modelo de dispersión es comparado con el de flujo pistón, lo que da siempre errores positivos, como se muestra en la Figura V-11 b).

Finalmente se ve que el uso de las ecuaciones simplificadas para la correlación de resultados experimentales en vez del modelo riguroso puede producir errores significativos en el cálculo de  $\beta$  dependiendo de factores fluidodinámicos y operativos en los sistemas electroquímicos recirculantes.

## V.5 Relaciones Corriente-Tiempo; Corriente-Concentración ( $R \gg 1$ )

### V.5.a Modelo de Dispersión

Con el objetivo de obtener la densidad de corriente promedio en el reactor debemos integrar la Ecuación (V.2)

$$j_{\text{medio}}(T, X) = v_e F k c^0 \int_0^1 C(T, X) dX \quad (\text{V.38})$$

Reemplazando (V.14) en (V.38) e integrando:

$$j_{\text{medio}}(T) = 4v_e F k c^0 \frac{\left[ \frac{1+\Lambda}{\text{Pe}(1-\Lambda)} \left( e^{\frac{\text{Pe}}{2}} - e^{\frac{\text{Pe}\Lambda}{2}} \right) - \frac{1-\Lambda}{\text{Pe}(1+\Lambda)} \left( e^{\frac{\text{Pe}}{2}} - e^{\frac{\text{Pe}\Lambda}{2}} \right) \right]}{(1+\Lambda)^2 e^{\left(\frac{\text{Pe}\Lambda}{2}\right)} - (1-\Lambda)^2 e^{\left(-\frac{\text{Pe}\Lambda}{2}\right)}} C_i(T) \quad (\text{V.39})$$

La Ecuación (V.39) relaciona la densidad de corriente y la concentración del reservorio.

Introduciendo la Ecuación (V.17) en (V.39) y aplicando logaritmos, es:

$$\ln[j_{\text{medio}}(T)] = \ln \left\{ 4v_e F k c^0 \frac{\left[ \frac{1+\Lambda}{\text{Pe}(1-\Lambda)} \left( e^{\frac{\text{Pe}}{2}} - e^{\frac{\text{Pe}\Lambda}{2}} \right) - \frac{1-\Lambda}{\text{Pe}(1+\Lambda)} \left( e^{\frac{\text{Pe}}{2}} - e^{\frac{\text{Pe}\Lambda}{2}} \right) \right]}{(1+\Lambda)^2 e^{\left(\frac{\text{Pe}\Lambda}{2}\right)} - (1-\Lambda)^2 e^{\left(-\frac{\text{Pe}\Lambda}{2}\right)}} \right\} - \left[ 1 - \frac{4\Lambda e^{\frac{\text{Pe}}{2}}}{(1+\Lambda)^2 e^{\left(\frac{\text{Pe}\Lambda}{2}\right)} - (1-\Lambda)^2 e^{\left(-\frac{\text{Pe}\Lambda}{2}\right)}} \right] T \quad (\text{V.40})$$

### V.5.b Modelo de mezcla perfecta

Introduciendo (V.21) en (V.2) ya que por las hipótesis del modelo, la concentración en el reactor no es función de la posición,

$$j_{\text{medio}}(T) = v_e F k c^0 \frac{C_i}{(1+\beta)} \quad (\text{V.41})$$

Finalmente, reemplazando (V.23) en (V.41) y aplicando logaritmos

$$\ln[j_{\text{medio}}(T)] = \ln \left( \frac{v_e F k c^0}{1+\beta} \right) - \left( \frac{\beta}{1+\beta} \right) T \quad (\text{V.42})$$

La Ecuación (V.42) fue obtenida primeramente por Robinson y Walsh [25].

### V.5.c Modelo de flujo pistón

Similarmente al caso anterior, introduciendo (V.31) en (V.38) e integrando, se obtiene:

$$j_{\text{medio}}(T) = \frac{\nu_e F k c^0}{\beta} [1 - e^{-\beta}] C_i(T) \quad (\text{V.43})$$

Finalmente introduciendo (V.33) en (V.43) y aplicando logaritmos a ambos lados:

$$\ln[j_{\text{medio}}(T)] = \ln \left\{ \frac{\nu_e F k c^0}{\beta} [1 - e^{-\beta}] \right\} - [1 - e^{-\beta}] T \quad (\text{V.44})$$

En todos los casos, Ecuaciones (V.40), (V.44) y (V.42), se puede ver que la dependencia de la corriente con el tiempo en coordenadas semilogarítmicas es una línea recta.

## V.6 Experimental

Para la evaluación de la performance del sistema electroquímico recirculante, se utilizó un REECR con dos tipos de electrodos cilíndricos rotatorios diferentes. El primero fue un cilindro de acero inoxidable liso y el segundo hecho de malla de acero inoxidable, Tabla III-5 del Capítulo III.

**Tabla V-1.** Características de las condiciones experimentales.

Tipo de reactor	Con electrodo cilíndrico rotatorio	
Tipo de electrodo	Liso	Tridimensional
Concentración inicial (ppm)	500	200
Volumen del reactor (dm <sup>3</sup> )	1	0,87
Volumen del reservorio (dm <sup>3</sup> )	5	10,13

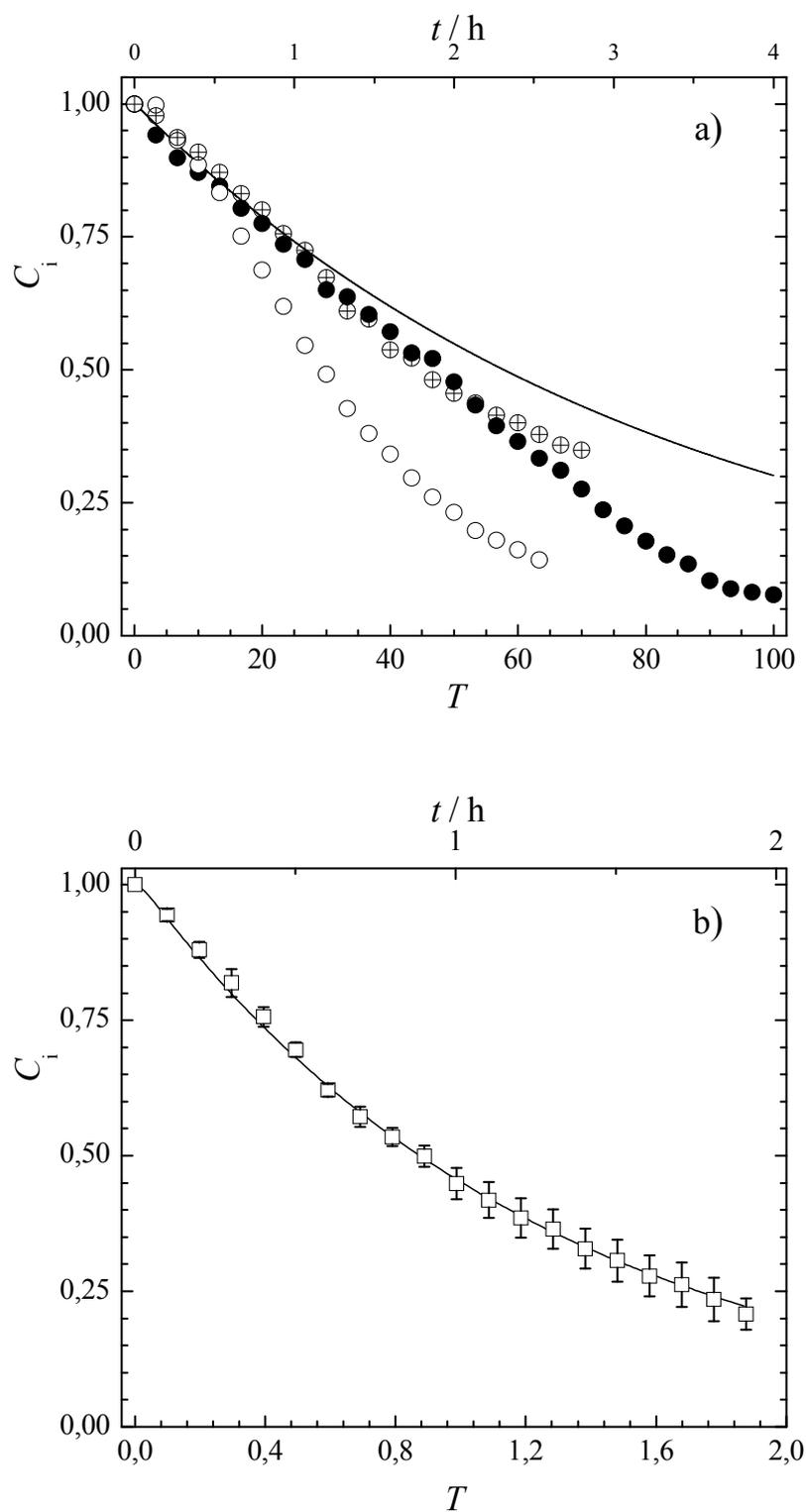
Deposición de cobre desde soluciones diluidas y generación de oxígeno fueron usadas como reacciones catódica y anódica, respectivamente. Las soluciones fueron preparadas disolviendo sulfato de cobre hasta alcanzar la concentración inicial de cobre dada en la Tabla V-1, en 1M de sulfato de sodio con adición de ácido sulfúrico hasta pH 2. Todos los experimentos fueron realizados a 30°C bajo control potencioestático, man-

teniendo el potencial catódico a  $-0,55$  V respecto de calomel saturado. Durante los experimentos, pequeños volúmenes de solución fueron tomados desde el reservorio a diferentes tiempos y se midió la concentración de cobre por espectroscopía de absorción atómica, para obtener la curva concentración vs tiempo. Finalmente, la corriente fue monitoreada con un multímetro digital.

## V.7 Resultados y discusión

### *V.7.a Comportamiento temporal de la concentración en el reservorio*

La Figura V-12 muestra resultados típicos de la concentración en el reservorio como una función del tiempo para el reactor con electrodo cilíndrico rotatorio. En la Figura V-12 a) se observan los resultados con el cilindro liso para tres experimentos independientes, en la Figura V-12 b) se muestran los resultados con el electrodo tridimensional. En este último caso cada punto representa el valor medio de tres experimentos independientes y los segmentos la desviación estándar. Para tiempos menores a 45 minutos se observa una gran concordancia, mientras que para tiempos mayores a 1 hora los resultados son dispersos debido al crecimiento impredecible del área por la deposición del metal. Este comportamiento es más pronunciado para el electrodo liso, debido a la concentración más alta de cobre y a la duración más prolongada del experimento [34] para obtener un valor similar de concentración adimensional. Los resultados experimentales fueron correlacionados por el método de cuadrados mínimos aplicado a la inversión numérica de la Ecuación (V.12), usando  $\beta$  como parámetro de correlación. El mismo procedimiento fue realizado con las Ecuaciones (V.17), (V.19) y (V.23). La última ecuación, en forma linealizada, es usualmente utilizada para ajustar resultados experimentales en sistemas electroquímicos recirculantes con el objetivo de obtener parámetros cinéticos [15]. En los cálculos, el número de Peclet fue obtenido del Capítulo IV. Para los experimentos con electrodo liso, sólo los puntos a valores de  $T$  menores a 30 fueron utilizados para la correlación.



**Figura V-12.** Concentración en el reservorio como función del tiempo. a) Electrodo cilíndrico rotatorio liso, para tres experimentos independientes.  $c(0) = 537 \pm 19 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $Q = 3,47 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $\omega = 146,61 \text{ s}^{-1}$ ;  $Pe = 1,32$ ;  $R = 5$ . b) Electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional. ( $\square$ ) Valor medio de tres experimentos independientes, los segmentos representan la desviación estándar.  $c(0) = 174 \pm 30 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $Q = 2,77 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $\omega = 62,83 \text{ s}^{-1}$ ;  $Pe = 0,58$ ;  $R = 11,64$ . Línea llena: inversión numérica de la Ecuación (V.12).

La Tabla V-2 a) resume los parámetros de correlación,  $\beta$  y el error cuadrático medio, para cada ecuación. La Tabla V-2 b) muestra el error en el cálculo de  $\beta$  para las diferentes ecuaciones en comparación con el modelo más riguroso. Teniendo en cuenta un dado tipo de electrodo, se puede ver que el error cuadrático medio es similar para todas las ecuaciones, lo que indica que las correlaciones son comparables.

**Tabla V-2 a)** Resumen de los datos de correlación.

	Tipo de Electrodo	Liso ( $\beta \times 10^2$ , MSE $\times 10^3$ )	Tridimensional ( $\beta \times 10^0$ , MSE $\times 10^3$ )
	$Q \times 10^6$ ( $m^3 s^{-1}$ )	34,72	2,77
Ecuación (V.12)	$\beta$ MSE	1,32 0,31	3,35 0,62
Ecuación (V.17)	$\beta$ MSE	1,21 0,31	3,01 0,71
Ecuación (V.19)	$\beta$ MSE	1,32 0,31	4,25 0,63
Ecuación (V.23)	$\beta$ MSE	1,21 0,31	3,84 0,71
Ecuación (V.23) linealizada	$\beta$ MSE	1,21 0,29	4,23 0,73

**Tabla V-2 b)** Resumen de los errores entre el modelo riguroso y las restantes ecuaciones.

	Error (%)	
	Electrodo Liso	Electrodo Tridimensional
Ecuación (V.17)	8,3	10,1
Ecuación (V.19)	0	-26,9
Ecuación (V.23)	8,3	14,6
Ecuación (V.23) linealizada	8,3	-26,3

Para el electrodo cilíndrico rotatorio liso, bajo las condiciones experimentales ensayadas, la Ecuación (V.23) da un error del 8,3 % en comparación con el modelo riguroso. Ese error está de acuerdo con los valores informados en la Figura V-11 a), donde puede verse que para bajos  $\beta$ , el error entre el modelo simplificado y el riguroso es independiente del número de Peclet. Por otro lado, la inversión numérica de la Ecuación (V.12) da el mismo resultado que la Ecuación (V.19) mientras que las Ecuaciones (V.17) y (V.23) concuerdan, tanto en la forma normal como linealizada. Ello indica que el comportamiento temporal del reactor electroquímico tiene una gran influencia en el sistema recirculante y el efecto de la dispersión puede ser despreciado para estas condiciones. La última columna de la Tabla V-2 a) resume los resultados de las correlaciones de las Ecuaciones (V.12), (V.17), (V.19), y (V.23) para el electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional. Todas las ecuaciones dan errores significativos en comparación con  $\beta$  dado por la Ecuación (V.12). Debe ser enfatizado que la Ecuación (V.23), en forma linealizada, la cual representa el procedimiento usualmente empleado para procesamiento de datos da un error de -26,9 %. Este valor también está de acuerdo con el predicho por la Figura V-11 a). Se debe reconocer que los errores informados en la presente tesis son mayores a los reportados por Mustoe y Wragg [3]. Por ello, dependiendo de la geometría, las condiciones fluidodinámicas y las propiedades fisicoquímicas es necesario tener en cuenta un modelo más complejo que represente a los sistemas electroquímicos recirculantes.

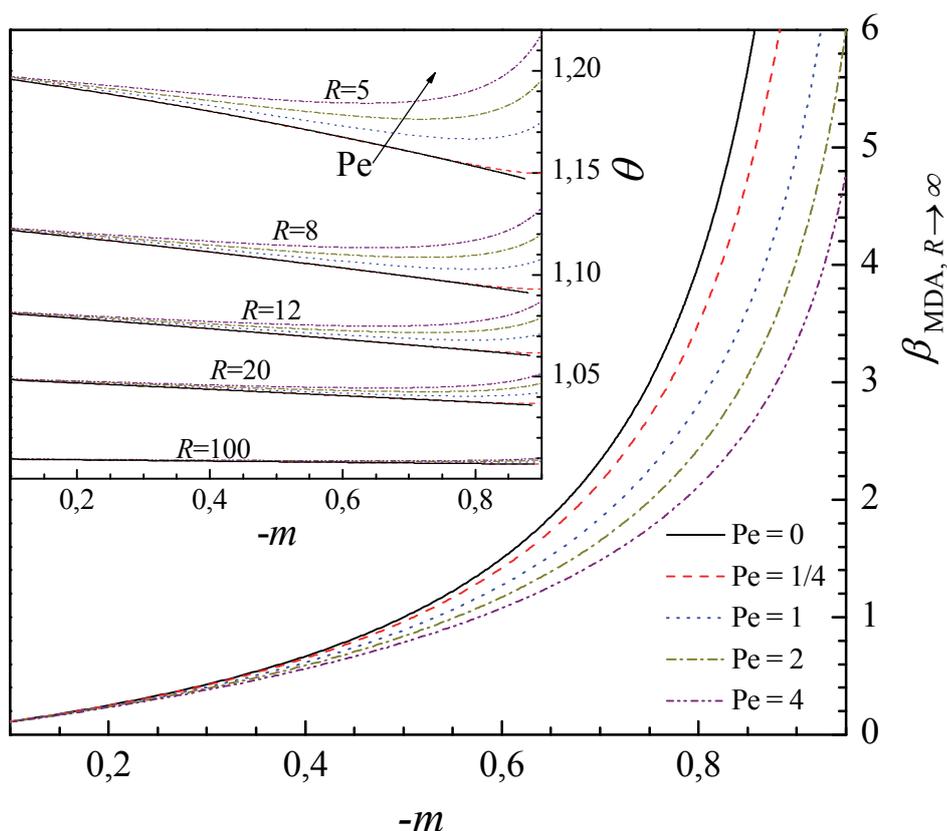
## **V.8 Aspectos ingenieriles de los modelos matemáticos desarrollados**

Un reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio es frecuentemente asumido como un sistema de mezcla perfecta. Asimismo, un reactor electroquímico de configuración flujo a través es considerado usualmente como flujo pistón. De acuerdo a las secciones previas el uso de modelos simplificados permite calcular de manera sencilla la constante cinética, pero posiblemente con grandes errores. En contraparte, el modelo de dispersión da resultados más exactos pero requiere el uso de cálculos matemáti-

cos más complejos. Es por ello que el objetivo de esta sección es mostrar una solución gráfica para la corrección de la mencionada constante.

El uso de la Figura V-13 para evaluar  $\beta$  requiere del cálculo de la pendiente de la recta obtenida al graficar los resultados en coordenadas semilogarítmicas,  $m$ . Posteriormente-

$$m = \left. \frac{d \ln C_i(T)}{d T} \right|_{\text{exp}} \quad (\text{V.45})$$



**Figura V-13.**  $\beta$  de acuerdo a la Ecuación (V.17) como una función de la pendiente experimental ( $m$ ) para diferentes números de Peclet. Inserto: relación entre  $\beta$  de acuerdo al modelo de dispersión riguroso, inversión de la Ecuación (V.12), y  $\beta$  según la Ecuación (V.46) como una función de  $m$  para diferentes relaciones de volúmenes,  $R$ , y números de  $Pe$ .

mente, introducir  $m$  en la abscisa y eligiendo el número de Peclet, obtenido del comportamiento hidrodinámico del reactor electroquímico, calcular  $\beta$  para el modelo de dispersión a altos valores de  $R$ . Finalmente, del inserto de la Figura V-13 se logra  $\theta$ . Lo que permite obtener  $\beta$  de acuerdo al modelo más riguroso:

$$\beta_{\text{MDA}} = \theta \beta_{\text{MDA}, R \rightarrow \infty} \quad (\text{V.46})$$

Pueden observarse errores significativos en la evaluación de  $\beta$  para valores pequeños de  $R$ .

## V.9 Conclusiones

✓ Cuando un reactor electroquímico puede ser representado con el modelo de MP, el comportamiento temporal del sistema recirculante puede ser modelado asumiendo el reactor en estado estacionario si  $\beta$  es mayor a 1 y la relación de volúmenes,  $R$ , es mayor a 15. Mientras que si el equipo puede ser representado por el modelo de FP,  $\beta$  debe ser mayor a 1,5. En esos casos el error en las predicciones es menor al 3%. Sin embargo el valor exacto del error depende de  $\beta$  y  $R$ .

✓ Para la utilización de un reactor electroquímico asociado a un reservorio es muy importante la verificación del comportamiento hidrodinámico del equipo y la relación entre el volumen del reservorio y del reactor, con el objetivo de adoptar el modelo matemático más apropiado para el cálculo de la constante cinética o la predicción de la concentración en el reservorio en función del tiempo. A pesar del hecho de que todos los modelos predicen una relación lineal entre el logaritmo de la concentración en el reservorio en función del tiempo, el uso de la ecuación incorrecta puede producir grandes errores en la evaluación de la constante cinética. Así, de las correlaciones experimentales de la remoción de cobre con electrodo cilíndrico tridimensional, se encontró que el error en la evaluación de la constante cinética puede ser tan alto como el 26 %.

✓ Teniendo en cuenta el comportamiento no ideal por medio del modelo de dispersión, los coeficientes de transferencia de masa pueden ser mayores, menores o iguales a los esperados cuando se utilizan modelos simplificados. La diferencia dependerá de los valores relativos de  $Pe$ ,  $\beta$  y  $R$ .

## V.10 Apéndice V-A: Deducciones matemáticas

### V.10-A.1 Deducción Ecuación (V.12) y antitransformación numérica

Aplicando la transformada de Laplace a la Ecuación (V.5), con la condición inicial, Ecuación (V.6), y las condiciones de borde, Ecuaciones (V.7) y (V.8), integrando y evaluando en  $X = 1$ , se obtiene:

$$\bar{C}_o(s) = (s + \beta R)^{-1} + \left[ (s + \beta R)^{-1} - \bar{C}_i(s) \right] e^{\left(\frac{Pe}{2}(1+\sigma)\right)} \left\{ \frac{2\sigma}{(1-\sigma)} \right\} \quad (V.A.1)$$

Donde

$$\sigma = \sqrt{1 + 4(\beta R + s)(RPe)^{-1}} \quad (V.A.2)$$

Aplicando la transformada de Laplace a (V.10) y combinando con (V.A.1), es:

$$\bar{C}_i(s)(s+1) - 1 = (s + \beta R)^{-1} + \left[ (s + \beta R)^{-1} - \bar{C}_i(s) \right] e^{\left(\frac{Pe}{2}(1+\sigma)\right)} \left\{ \frac{2\sigma}{(1-\sigma)} \right\} \quad (V.A.3)$$

Reorganizando:

$$\bar{C}_i(s) = \frac{1 + (s + \beta R)^{-1} \left\{ 1 + 4\sigma e^{\left(\frac{Pe}{2}\right)} \left[ (1-\sigma)^2 e^{\left(\frac{-Pe\sigma}{2}\right)} (1+\sigma)^2 \left(\frac{Pe\sigma}{2}\right) \right]^{-1} \right\}}{\left\{ s + 1 + 4\sigma e^{\left(\frac{Pe}{2}\right)} \left[ (1-\sigma)^2 e^{\left(\frac{-Pe\sigma}{2}\right)} (1+\sigma)^2 \left(\frac{Pe\sigma}{2}\right) \right]^{-1} \right\}} \quad (V.A.4)$$

La Ecuación (V.A.4) fue resuelta por medio de una técnica de inversión numérica, en particular: aproximación por series de Fourier

$$C_i(T) = \frac{e^{\lambda T}}{\Omega} \left\{ \frac{1}{2} \bar{C}_i(\lambda) + \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l} \text{Re} \left[ \bar{C}_i \left( \lambda + \frac{k\pi i}{\Omega} \right) \right] \cos \left( \frac{k\pi T}{\Omega} \right) - \\ \text{Im} \left[ \bar{C}_i \left( \lambda + \frac{k\pi i}{\Omega} \right) \right] \sin \left( \frac{k\pi T}{\Omega} \right) \end{array} \right\} \right\} \quad (V.A.5)$$

Donde:

$$2\Omega > T_{\max} \quad (\text{V.A.6})$$

Y los valores  $\lambda$  son elegidos como sigue.

$$\lambda = \lambda_0 - \frac{\ln(E)}{2\Omega} \quad (\text{V.A.7})$$

Siendo  $E$  el error relativo =  $1 \times 10^{-10}$  y

$$\lambda_0 > \max(\text{Re}(P)) \quad (\text{V.A.8})$$

Donde  $P$  denota un polo de la transformada de Laplace y  $\lambda_0$  es el orden exponencial de la función  $C_i(T)$

Deducción:

Haciendo uso de la definición de transformada y antittransformada de Laplace, es:

$$F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (\text{V.A.9})$$

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\omega}^{\sigma+i\omega} e^{st} F(s) ds \quad (\text{V.A.10})$$

Realizando un cambio de variables a la ecuación anterior:

$$f(t) = \frac{e^{\sigma t}}{\pi} \int_0^{\infty} \left\{ \text{Re}[F(s)] \cos(\omega t) - \text{Im}[F(s)] \sin(\omega t) \right\} d\omega \quad (\text{V.A.11})$$

Aplicando la regla del trapecio:

$$f(t) \approx \frac{e^{\sigma t}}{\pi} \left\{ \frac{1}{2} F(\sigma) + \sum_{k=1}^{\infty} \begin{array}{l} \text{Re} \left[ F \left( \sigma + \frac{k\pi i}{T} \right) \right] \cos \left( \frac{k\pi t}{T} \right) \\ - \text{Im} \left[ F \left( \sigma + \frac{k\pi i}{T} \right) \right] \sin \left( \frac{k\pi t}{T} \right) \end{array} \right\} \quad (\text{V.A.12})$$

### V.10-A.2 Dedución de la Ecuación (V.29)

$$\frac{d\overline{C}_R}{dX} + (\tau_R s + \beta) \overline{C}_R = \tau_R C_o \quad (\text{V.A.13})$$

Integrando (V.A.13) mediante la técnica de factor integrante, es:

$$\overline{C}_R = \frac{\tau_R C_0}{(\tau_R s + \beta)} \left[ 1 - e^{-(\tau_R s + \beta)X} \right] + C_R^{\text{in}}(s) e^{-(\tau_R s + \beta)X} \quad (\text{V.A.14})$$

Considerando  $X = 1$ , es decir, la salida del reactor:

$$\overline{C}_R^f(s) = \frac{\tau_R C_0}{(\tau_R s + \beta)} \frac{[1 - e^{-\tau_R s}]}{e^\beta} + C_R^0(s) \frac{e^{-\tau_R s}}{e^\beta} \quad (\text{V.A.15})$$

Aplicando ahora la transformada de Laplace al mezclador:

$$(\tau_M s + 1) \overline{C}_M - C_0 \tau_M = C_M^0 \quad (\text{V.A.16})$$

Teniendo en cuenta que  $C_M^0 = \overline{C}_R^f$  y  $C_R^0 = \overline{C}_M$ , combinando (V.A.15) y (V.A.16):

$$\overline{C}_M = \frac{C_0}{\left( s + \frac{\beta}{\tau_R} \right)} \left\{ 1 + \frac{e^\beta \left( \frac{\tau_M}{\tau_R} \beta \right)}{e^\beta [\tau_M s + 1] - e^{-\tau_R s}} \right\} \quad (\text{V.A.17})$$

Trabajando sobre el denominador que aparece en el corchete de (V.A.17)

$$\frac{1}{e^\beta [\tau_M s + 1] - e^{-\tau_R s}} = \frac{1}{e^\beta [\tau_M s + 1]} \frac{1}{1 - \frac{e^{-\tau_R s}}{e^\beta [\tau_M s + 1]}} = \frac{1}{e^\beta [\tau_M s + 1]} (1-x)^{-1} \quad (\text{V.A.18})$$

Desarrollando en series el último término

$$(1-x)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$$

Por lo que:

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^\beta [\tau_M s + 1] - e^{-\tau_R s}} &= \frac{1}{e^\beta [\tau_M s + 1]} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{e^{-\tau_R s}}{e^\beta [\tau_M s + 1]} \right]^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-n\tau_R s}}{\left\{ e^\beta [\tau_M s + 1] \right\}^{n+1}} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-n\tau_R s}}{\left\{ e^\beta [\tau_M s + 1] \right\}^{n+1}} \frac{n!}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-n\tau_R s}}{n!} \frac{n!}{\left\{ e^\beta [\tau_M s + 1] \right\}^{n+1}} = \end{aligned}$$

CRC pag. A53 integral 661

$$\frac{n!}{a^{n+1}} = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-n\tau_R s}}{n!} \int_0^{\infty} x^n e^{-e^{\beta}[\tau_M s + 1]x} dx = \int_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n e^{[-(e^{\beta} \tau_M s x + n\tau_R s)]} e^{-e^{\beta} x} dx$$

Realizando un cambio de variables

$$\begin{aligned} (e^{\beta} \tau_M x + n\tau_R) s = sZ &\Rightarrow x = \frac{Z - n\tau_R}{e^{\beta} \tau_M} \\ &= \int_0^{\infty} e^{-sZ} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{Z - n\tau_R}{e^{\beta} \tau_M} \right)^n e^{-\frac{Z - n\tau_R}{\tau_M}} dZ \end{aligned} \quad (\text{V.A.19})$$

La Ecuación (V.A.19) concuerda con la transformada de Laplace, por lo que la transformada inversa de (V.A.18) es

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{Z - n\tau_R}{e^{\beta} \tau_M} \right)^n e^{-\frac{Z - n\tau_R}{\tau_M}} \quad (\text{V.A.20})$$

Volviendo a (V.A.17) vemos que hay que antitransformar un producto de expresiones que contienen a  $s$ , para ello recurrimos al teorema de Borel que establece lo siguiente:

$$\ell[f(Z)]\ell[g(Z)] = \ell[f(Z)g(Z)] \Rightarrow f(Z)g(Z) = \ell^{-1}[F(s)G(s)]$$

Observando (V.A.17), es

$$F(s) = \frac{C_0}{\left(s + \frac{\beta}{\tau_R}\right)}; \quad G(s) = \frac{e^{\beta} \frac{\tau_M}{\tau_R} \beta}{e^{\beta} [\tau_M s + 1] - e^{-\tau_R s}}$$

$$f(Z) = \ell^{-1}[F(s)] = C_0 e^{-\frac{\beta}{\tau_R} Z}$$

$$g(Z) = \ell^{-1}[G(s)] = e^{\beta} \frac{\tau_M}{\tau_R} \beta \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{Z - n\tau_R}{e^{\beta} \tau_M} \right)^n e^{-\frac{Z - n\tau_R}{\tau_M}}$$

Y recurriendo a la siguiente propiedad

$$f(Z)g(Z) = \ell^{-1} [F(s)G(s)] = \int_0^t f(t-Z)g(Z)dZ$$

$$\ell^{-1} \left[ \frac{C_0}{\left(s + \frac{\beta}{\tau_R}\right)} \frac{e^{\beta \left(\frac{\tau_M}{\tau_R} \beta\right)}}{e^{\beta [\tau_M s + 1]} - e^{-\tau_R s}} \right] =$$

$$= \int_0^t C_0 e^{-\frac{\beta}{\tau_R}(t-Z)} e^{\beta \frac{\tau_M}{\tau_R}} \beta \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{Z - n\tau_R}{e^{\beta \tau_M}} \right)^n e^{-\frac{Z - n\tau_R}{\tau_M}} dZ$$

Con lo que:

$$C_M = C_0 e^{-\frac{\beta}{\tau_R} t} \left\{ \begin{array}{l} 1 + \beta e^{\beta \frac{\tau_M}{\tau_R}} \int_0^t e^{\frac{\beta}{\tau_R} Z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{1}{e^{\beta \tau_M}} \right)^{n+1} \\ (Z - n\tau_R)^n e^{-\frac{Z - n\tau_R}{\tau_M}} dZ \end{array} \right\} \quad (\text{V.A.21})$$

Y definiendo  $R = \tau_M/\tau_R$

$$C_M = C_0 e^{-\frac{\beta}{\tau_R} t} \left\{ \begin{array}{l} 1 + \beta e^{\beta R} \int_0^t e^{\frac{\beta}{\tau_R} Z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{1}{e^{\beta R \tau_R}} \right)^{n+1} \\ (Z - n\tau_R)^n e^{-\frac{Z - n\tau_R}{R\tau_R}} dZ \end{array} \right\} \quad (\text{V.A.22})$$

Aplicando la transformada de Laplace a la Ecuación (V.25), integrando y evaluando en  $X=1$ , es

$$\bar{C}_0(s) = \frac{1}{(s + \beta R)} \left[ 1 - \frac{e^{-sR^{-1}}}{e^{\beta}} \right] + \bar{C}_i(s) \frac{e^{-sR^{-1}}}{e^{\beta}} \quad (\text{V.A.23})$$

Aplicando la transformada de Laplace a la Ecuación (V.10) y combinando con (V.A.23), es:

$$\bar{C}_i(s) = \frac{1}{(s + \beta R)} \left\{ 1 + \frac{e^{\beta R \beta}}{e^{\beta} [s + 1] - e^{-sR^{-1}}} \right\} \quad (\text{V.A.24})$$

Notando que:

$$\frac{1}{e^\beta [s+1] - e^{-sR^{-1}}} = \frac{1}{e^\beta [s+1]} (1-x)^{-1} \quad (\text{V.A.25})$$

Puede ser escrito como una expansión en series de potencia como sigue

$$\frac{1}{e^\beta [s+1]} (1-x)^{-1} = \frac{1}{\{e^\beta\}^{n+1}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-nR^{-1}s}}{[s+1]^{n+1}} \quad (\text{V.A.26})$$

Multiplicando el numerador y denominador por  $n!$  y notando que (CRC pag. A53 integral 661)

$$\frac{n!}{a^{n+1}} = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx \quad (\text{V.A.27})$$

Obtenemos

$$\int_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\{e^\beta\}^{n+1} n!} x^n e^{-(sx+nR^{-1}s)} e^{-x} dx \quad (\text{V.A.28})$$

Definiendo

$$x = z - nR^{-1} \quad (\text{V.A.29})$$

es:

$$\int_0^{\infty} e^{-sz} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{[e^\beta]^{n+1} n!} (z - nR^{-1})^n e^{-z+nR^{-1}} dz \quad (\text{V.A.30})$$

Obteniendo la transformada inversa de Laplace de la Ecuación (V.A.30)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{(z - nR^{-1})^n}{[e^\beta]^{n+1}} e^{-z+nR^{-1}} \quad (\text{V.A.31})$$

Aplicando el teorema de convolución a la Ecuación (V.A.24), es

$$C_i(T) = e^{-\beta RT} \left\{ 1 + \beta e^\beta R \times \int_0^T e^{\beta RZ} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{(Z - nR^{-1})^n}{(e^\beta)^{n+1}} e^{-Z+nR^{-1}} dZ \right\} \quad (\text{V.A.32})$$

## V.11 Apéndice V-B: Programas utilizados

### V.11-B.1 Resolución del MDA por antitransformación numérica

```
-----
clc, clear all, close all
t=0.001:200:3500;
tr=1;
Pe=0.25;
R=5;
beta=0.0001;
T=t/R/tr;
%%
Tic, F =invlap('finversa',T',0,1e-12,R,Pe,beta); toc
figure, plot(T,log(F),'*c'),
```

#### ----- función finversa-----

```
function F = finversa(s,R,Pe,beta)
A=(1+4*(beta*R+s)/R/Pe).^0.5;
FF=4*A.*exp(Pe/2)./( (1-A).^2.*exp(-Pe*A/2) - (1+A).^2.*exp(Pe*A/2));
F = (1 + (1 + FF)./(beta*R + s))./(s + 1 + FF);
End
```

### V.11-B.2 Ajuste no lineal de los datos

```
-----
clc, clear all, close all
format long
CI=load('datosiniciales.txt'); % extraer informacion;
Vr=CI(1,1); Vm=CI(2,1); Q=CI(3,1); A=CI(5,1);
%% calculo los principales parametros
Vr= Vr/1000; % en m3
Vm= Vm/1000;
R= Vm/Vr;
Q = Q/1000/3600;% caudal m3/s
tr=Vr/Q; %tiempo de residencia del reactor
%% datos de ingreso
datos=load('datos.txt'); % extraer informacion;
T=datos(:,1)/(R*tr);
disp('TM'), disp(R*tr)
Cnorm=datos(:,2);
beta0= 0.02; %parametro inicial de ajuste
%% datos de ingreso solo para graficar
datos1=load('datos1.txt'); % extraer informacion;
T1=datos1(:,1)/(R*tr);
Cnorm1=datos1(:,2);
t=0:0.01:T1(end); % genero un vector continuo
%% ajuste del modelo de dispersion riguroso
[beta,R,J,Sigma,Ms] = nlinfit(T,Cnorm,@ModDispersionLaplace,beta0);
Ci = ModDispersionLaplace(beta,t);
disp('beta ajuste no lineal mod de dispersion riguroso'), disp(beta)
CI= nlparci(beta,R,'covar',Sigma); disp('IC beta'), disp(CI),
```

```
ka=beta*Q/A; disp('coeficiente de transferencia de materia MDR'),
disp(ka)
```

-----función ModDispersionLaplace -----

```
function y = ModDispersionLaplace(beta,Ti)
CI=load('datosiniciales.txt'); % extraer informacion;
Vr=CI(1,1);
Vm=CI(2,1);
%Q=CI(3,1);
Pe=CI(4,1);
%% cargo los principales parametros
Vr=Vr/1000; % en m3
Vm=Vm/1000;
R=Vm/Vr;
%%
t=0.001:(Ti(end))/100:Ti(end);
F =invlap('finversa',t',0,1e-12,R,Pe,beta);
%% genero una interpolacion spline para sacar los puntos de interes
y=interp1(t,F, Ti, 'spline');
end
```

-----función finversa -----

```
function F = finversa(s,R,Pe,beta)
A=(1+4*(beta*R+s)/R/Pe).^0.5;
FF=4*A.*exp(Pe/2)./((1-A).^2.*exp(-Pe*A/2)-(1+A).^2.*exp(Pe*A/2));
F = (1 + (1 + FF)./(beta*R + s))./(s + 1 + FF);
end
```

### V.11-B.3 Función invlap

```
-----
% INVLAP Inversion numérica de la transportada de Laplace
% f = invlap(F, t, alpha, tol, P1,P2,P3,P4,P5,P6,P7,P8,P9);
%
% F      laplace-space function (string referring to an m-file),
% must have form F(s, P1,..,P9), where s is the Laplace parameter,
% and return column vector as result t column vector of times for
% which real-space function values are sought
% alpha  largest pole of F (default zero)
% tol    numerical tolerance of approaching pole (default 1e-9)
% P1-P9  optional parameters to be passed on to F
% f      vector of real-space values f(t)

% example: identity function in Laplace space:
% function F = identity(s);           % save these two lines
% F = 1./(s.^2);                       % ... as "identity.m"
% invlap('identity', [1;2;3])         % gives [1;2;3]

%algorithm: de Hoog et al's quotient diff. method with accelerated
% convergence for the continued fraction expansion
% [de Hoog, F. R., Knight, J. H., and Stokes, A. N. (1982). An im-
% proved method for numerical inversion of Laplace transforms. S.I.A.M.
% J. Sci. and Stat. Comput., 3, 357-366.]
% Modification: The time vector is split in segments of equal magni-
% tude which are inverted individually. This gives a better overall ac-
% curacy.
```

```

% details: de Hoog et al's algorithm f4 with modifications (T->2*T
and introduction of tol). Corrected error in formulation of z.

% Copyright: Karl Hollenbeck
%           Department of Hydrodynamics and Water Resources
%           Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby
%           email: karl@isv16.isva.dtu.dk
% 22 Nov 1996, MATLAB 5 version 27 Jun 1997 updated 1 Oct 1998
% IF YOU PUBLISH WORK BENEFITING FROM THIS M-FILE, PLEASE CITE IT AS:
% Hollenbeck, K. J. (1998) INVLAP.M: A matlab function for numerical
% inversion of Laplace transforms by the de Hoog algorithm,
% http://www.isva.dtu.dk/staff/karl/invlap.htm
function f = invlap(F, t, alpha, tol, P1,P2,P3,P4,P5,P6,P7,P8,P9);
if nargin <= 2,
    alpha = 0;
elseif isempty(alpha),
    alpha = 0;
end
if nargin <= 3,
    tol = 1e-9;
elseif isempty(tol),
    tol = 1e-9;
end
f = [];
% split up t vector in pieces of same order of magnitude, invert one
piece % at a time. simultaneous inversion for times covering several
orders of % magnitudes gives inaccurate results for the small times.
allt = t;           % save full times vector
logallt = log10(allt);
iminlogallt = floor(min(logallt));
imaxlogallt = ceil(max(logallt));
for ilogt = iminlogallt:imaxlogallt, % loop through all pieces
    t = allt(find((logallt>=ilogt) & (logallt<(ilogt+1))));
    if ~isempty(t), % maybe no elements in that magnitude
        T = max(t)*2;
        gamma = alpha-log(tol)/(2*T);
% NOTE: The correction alpha -> alpha-log(tol)/(2*T) is not in de
Hoog's % paper, but in Mathematica's Mathsorce (NLapInv.m) imple-
mentation of % inverse transforms
        nt = length(t);
        M = 20;
        run = [0:1:2*M]'; % so there are 2M+1 terms in Fourier series exp
% find F argument, call F with it, get'a'coefficients in power series
        s = gamma + 1i*pi*run/T;
        command = ['a = ' F '(s)'];
        if nargin > 4, % pass on parameters
            for iarg = 1:nargin-4,
                command = [command ',P' int2str(iarg)];
            end
        end
        command = [command ');'];
        eval(command);
        a(1) = a(1)/2; % zero term is halved
% build up e and q tables. superscript is now row index, subscript
column % CAREFUL: paper uses null index, so all indeces are shifted by
1 here
        e = zeros(2*M+1, M+1);
        q = zeros(2*M, M+1); % column 0 (here: 1) does not e-
xist
        e(:,1) = zeros(2*M+1,1);
        q(:,2) = a(2:2*M+1,1)./a(1:2*M,1);
    end
end

```

```

    for r = 2:M+1,                                % step through columns (called
r...)
        e(1:2*(M-r+1)+1,r) = ...
        q(2:2*(M-r+1)+2,r) - q(1:2*(M-r+1)+1,r) + e(2:2*(M-r+1)+2,r-1);
        if r<M+1,                                % one column fewer for q
            rq = r+1;
            q(1:2*(M-rq+1)+2,rq) = ...
            q(2:2*(M-rq+1)+3,rq-1).*e(2:2*(M-rq+1)+3,rq-1)./e(1:2*(M-
rq+1)+2,rq-1);
        end
    end
    % build up d vector (index shift: 1)
    d = zeros(2*M+1,1);
    d(1,1) = a(1,1);
    d(2:2:2*M,1) = -q(1,2:M+1).'; % these 2 lines changed after niclas
    d(3:2:2*M+1,1) = -e(1,2:M+1).'; % ...
    % build up A and B vectors (index shift: 2)
    % - now make into matrices, one row for each time
    A = zeros(2*M+2,nt);
    B = zeros(2*M+2,nt);
    A(2,:) = d(1,1)*ones(1,nt);
    B(1:2,:) = ones(2,nt);
    z = exp(1i*pi*t'/T); % row vector
    % after niclas back to the paper (not: z = exp(-i*pi*t/T)) !!!
    for n = 3:2*M+2,
        A(n,:) = A(n-1,:) + d(n-1,1)*ones(1,nt).*z.*A(n-2,:);%different
index
        B(n,:) = B(n-1,:) + d(n-1,1)*ones(1,nt).*z.*B(n-2,:); % shift
for d!
    end
    % double acceleration
    h2M = .5 * ( ones(1,nt) + ( d(2*M,1)-d(2*M+1,1) )*ones(1,nt).*z );
    R2Mz = -h2M.*(ones(1,nt) - ...
(ones(1,nt)+d(2*M+1,1)*ones(1,nt).*z/(h2M).^2).^5);
    A(2*M+2,:) = A(2*M+1,:) + R2Mz .* A(2*M,:);
    B(2*M+2,:) = B(2*M+1,:) + R2Mz .* B(2*M,:);
    % inversion, vectorized for times, make result a column vector
    fpiece = ( 1/T * exp(gamma*t') .* real(A(2*M+2,:)./B(2*M+2,:)) )';
    f = [f; fpiece]; % put pieces together
end % if not empty time piece
end % loop through time vector pieces
-----

```

**V.12 Referencias bibliográficas**

- [1] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **38** (2004) 11-41.
- [2] L. Szpyrkowicz, M. Radaelli, Scale-up of an electrochemical reactor for treatment of industrial wastewater with an electrochemically generated redox mediator, *Journal of Applied Electrochemistry*, **36** (2006) 1151-56.
- [3] G.H. Kelsall, S. Savage, D. Brandt, Cyanide Oxidation at Nickel Anodes: II . Voltammetry and Coulometry of Systems, *Journal of The Electrochemical Society*, **138** (1991) 117-24.
- [4] F. Lapicque, A. Storck, A.A. Wragg, *Electrochemical engineering and energy*, Plenum Press, 1994.
- [5] D. Velzen, H. Langenkamp, A. Moryoussef, P. Millington, HBr electrolysis in the Ispara Mark 13A flue gas desulphurization process: electrolysis in a DEM cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, **20** (1990) 60-68.
- [6] D. Szanto, P. Trinidad, F. Walsh, Evaluation of carbon electrodes and electrosynthesis of coumestan and catecholamine derivatives in the FM01-LC electrolyser, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28** (1998) 251-58.
- [7] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochimica Acta*, **45** (2000) 2575-94.
- [8] T. Nguyen, R.F. Savinell, Flow batteries, *Electrochemical Society Interface*, **19** (2010) 54-56.
- [9] M. Bartolozzi, Development of redox flow batteries. A historical bibliography, *Journal of Power Sources*, **27** (1989) 219-34.
- [10] P.K. Leung, C. Ponce de León, F.C. Walsh, An undivided zinc–cerium redox flow battery operating at room temperature (295 K), *Electrochemistry Communications*, **13** (2011) 770-73.
- [11] V.E. Brunini, Y.-M. Chiang, W.C. Carter, Modeling the hydrodynamic and electrochemical efficiency of semi-solid flow batteries, *Electrochimica Acta*, **69** (2012) 301-07.
- [12] F. Goodridge, Some aspects of electrochemical engineering, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **38** (1987) 127-42.
- [13] A.T.S. Walker, A.A. Wragg, The modelling of concentration—time relationships in recirculating electrochemical reactor systems, *Electrochimica Acta*, **22** (1977) 1129-34.

- [14] F. Rodriguez-Valadez, C. Ortiz-Éxiga, J.G. Ibanez, A. Alatorre-Ordaz, S. Gutierrez-Granados, Electroreduction of Cr(VI) to Cr(III) on Reticulated Vitreous Carbon Electrodes in a Parallel-Plate Reactor with Recirculation, *Environmental Science & Technology*, **39** (2005) 1875-79.
- [15] M.R.V. Lanza, R. Bertazzoli, Cyanide Oxidation from Wastewater in a Flow Electrochemical Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41** (2002) 22-26.
- [16] C. Ahmed Basha, N.S. Bhadrinarayana, N. Anantharaman, K.M. Meera Sheriffa Begum, Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor, *Journal of Hazardous Materials*, **152** (2008) 71-78.
- [17] C.A. Basha, P.A. Soloman, M. Velan, N. Balasubramanian, L.R. Kareem, Participation of Electrochemical Steps in Treating Tannery Wastewater, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48** (2009) 9786-96.
- [18] C. Ponce-de-León, G.W. Reade, I. Whyte, S.E. Male, F.C. Walsh, Characterization of the reaction environment in a filter-press redox flow reactor, *Electrochimica Acta*, **52** (2007) 5815-23.
- [19] J.L. Nava, E. Sosa, G. Carreño, C. Ponce-de-León, M.T. Oropeza, Modelling of the concentration–time relationship based on global diffusion-charge transfer parameters in a flow-by reactor with a 3D electrode, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 4210-17.
- [20] G. Kreysa, C. Schaller, Electrochemical investigations of fluid/fluid mass transfer and axial dispersion, *Chemical Engineering Research and Design*, **65** (1987) 139-47.
- [21] D.R. Gabe, The rotating cylinder electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **4** (1974) 91-108.
- [22] D.R. Gabe, G.D. Wilcox, J. Gonzalez-Garcia, F.C. Walsh, The rotating cylinder electrode: its continued development and application, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28** (1998) 759-80.
- [23] C.T.J. Low, C. Ponce de Leon, F.C. Walsh, The Rotating Cylinder Electrode (RCE) and its Application to the Electrodeposition of Metals\*, *Australian Journal of Chemistry*, **58** (2005) 246-62.
- [24] G.W. Reade, P. Bond, C.P. de Leon, F.C. Walsh, The application of reticulated vitreous carbon rotating cylinder electrodes to the removal of cadmium and copper ions from solution, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **79** (2004) 946-53.
- [25] D. Robinson, F.C. Walsh, The performance of a 500 Amp rotating cylinder electrode reactor. Part 2: Batch recirculation studies and overall mass transport, *Hydrometallurgy*, **26** (1991) 115-33.

- [26] D.R. Gabe, F.C. Walsh, The rotating cylinder electrode: a review of development, *Journal of Applied Electrochemistry*, **13** (1983) 3-21.
- [27] K. Scott, *Electrochemical Reaction Engineering*, Academic Press Inc., London, 1991.
- [28] R.G. Rice, D.D. Duong, *Applied mathematics and modeling for chemical engineers*, John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- [29] L.H. Mustoe, A.A. Wragg, Concentration-time behaviour in a recirculating electrochemical reactor system using a dispersed plug-flow model, *Journal of Applied Electrochemistry*, **8** (1978) 467-72.
- [30] D.J. Pickett, The analysis of a batch electrochemical reactor with continuously recirculating electrolyte, *Electrochimica Acta*, **18** (1973) 835-37.
- [31] R.G. Rice, D.D. Do, *Applied Mathematics And Modeling For Chemical Engineers, 2dn Edition*, Wiley-AIChE, 2012.
- [32] C. Schaller, G. Kreysa, Dynamische Modellierung instationärer elektrochemischer Reaktorkreisläufe, *Chemie Ingenieur Technik*, **58** (1986) 446-47.
- [33] F. Goodridge, K. Scott, *Electrochemical Process Engineering: A Guide to the Design of Electrolytic Plant*, Plenum Publishing Co., New York, 1995.
- [34] K.I. Popov, M.G. Pavlović, M.D. Maksimović, Comparison of the critical conditions for initiation of dendritic growth and powder formation in potentiostatic and galvanostatic copper electrodeposition, *Journal of Applied Electrochemistry*, **12** (1982) 525-31.



# Capítulo VI

Reactor  
electroquímico  
de placas paralelas



## VI.1 Introducción

Los reactores electroquímicos de placas paralelas, muy empleados en el laboratorio, escala piloto o en la industria, generalmente en la modalidad de filtro prensa, poseen ventajas constructivas así como amplia disponibilidad de materiales electródicos y separadores. Se los utiliza tanto en arreglos monopolares como bipolares debido que no poseen distribución de potencial o corriente en determinadas condiciones y el espacio inter-electrodo es uniforme y puede ser definido fácilmente mediante el ajuste de una única variable geométrica. La construcción de estas unidades puede adaptarse de muchos equipos existentes en la ingeniería química. Adicionalmente, una gran cantidad de información teórica y experimental se encuentra disponible para este tipo de equipos [1]. Tres aspectos son muy importantes en el diseño de los mismos: (i) la obtención de altos valores de coeficientes de transferencia de materia, (ii) la producción de coeficientes de transferencia de masa uniformes a lo largo del electrodo (iii) y la minimización de efectos de entrada y salida, lo que requiere prestar especial atención al diseño de los distribuidores de flujo de electrolito dentro del reactor.

El problema de advección - difusión aceptando el perfil entero de velocidad en flujo laminar totalmente desarrollado fue resuelto por Moldoveanu y col. [2]. Arribaron a una solución “analítica” de funciones cilíndricas parabólicas con sumatoria de infinitos términos. Aunque ésta no difiere apreciablemente de la solución con hipótesis de Lévêque para  $Sc \gg 1$ . La mayoría de los trabajos existentes en la bibliografía han desarrollado modelos en complejidad creciente respecto de las cinéticas, cantidad de reacciones electroquímicas y equilibrios químicos [3-6] y experimentos [7, 8] pero siempre considerando perfiles fluidodinámicos totalmente desarrollados. Otros autores han estudiado teórica o experimentalmente el caso en que los electrodos no sean infinitamente anchos o no ocupen la totalidad del reactor [9-11]. Raras veces se tratan los efectos característicos de los reactores escala piloto o industrial en donde existe una longitud de desarrollo hidrodinámico. Legrand y col. [12] han estudiado en forma experimental y

teórica la influencia de la zona de entrada de un reactor electroquímico de geometría cilíndrica, encuentran una buena predicción para las condiciones ensayadas. Pickett y Ong [13] han realizado experimentos en condiciones de flujo laminar y turbulento en un equipo que posibilitó la variación de longitud hidrodinámica y de transferencia de materia. Obtuvieron correlaciones semi-empíricas que posibilitan el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia en función de  $L_e$ ,  $Re$  y  $Sc$ . Para flujo no desarrollado han presentado ecuaciones empíricas con exponente  $1/2$  para el número de Reynolds.

La obtención del perfil de entrada fluido-dinámico puede realizarse mediante CFD, o por medio de algún algoritmo de cálculo numérico. Campos Silva y col. [14] han estudiado en forma analítico-numérica el problema de transferencia de calor en canales planos paralelos bajo flujo laminar mediante la técnica de transformación integral mientras que Vázquez y col. [15, 16] han obtenido los perfiles de velocidad y coeficiente de transferencia de materia mediante simulación CFD para el reactor FM01-LC. A pesar de que se han analizado empíricamente o simulado mediante computadora los reactores de placas paralelas con longitud de desarrollo hidrodinámico, aún es necesario un tratamiento teórico que permita obtener comportamientos generalizados o límites. Es allí donde nace la necesidad de contar con soluciones analíticas simplificadas, lo que permite mejorar la velocidad de cálculo y el entendimiento del problema planteado para todo el rango de variables.

En todos los casos mencionados se ha encontrado que la distribución de corriente a lo largo de los electrodos es altamente marcada cuando la reacción de interés está controlada por transferencia de materia, llegando a observarse efectos de borde considerables. Con el objetivo de atender los tres puntos señalados anteriormente, obstáculos de flujo han sido colocados entre los electrodos para promover la turbulencia [17, 18] convirtiéndose en una parte esencial para el diseño de este tipo de equipos. Storck y col. [19, 20] han estudiado la transferencia de materia y la pérdida de carga para promotores cilíndricos ubicados en el medio del canal, 10 mm de espesor, o mallas plásticas ubica-

das cerca de los electrodos. Ellos obtienen la distribución de los coeficientes utilizando un arreglo de micro-electrodos. Coeficientes de transferencia de materia han sido también informados para la celda comercial tipo filtro prensa ElectroSyncell<sup>®</sup> cell [21] con espacio inter-electrodo de 9 mm, donde una grilla plástica de diseño especial con nervios triangulares unidos a los electrodos, SU-grid, y barras cilíndricas colocadas perpendicularmente a la dirección de flujo en el medio del canal fueron examinadas como promotores de turbulencia. Se indica que la grilla es un muy buen promotor de turbulencia, incrementando los coeficientes entre tres y seis veces, dependiendo del caudal de trabajo. El efecto de metal desplegado recubierto con una pintura no conductora, utilizado como promotor de turbulencia, en la transferencia de masa en un canal angosto fue obtenido con espacios inter-electrodos en el rango entre 0,7 a 2 mm [22]. Se obtuvieron incrementos en los coeficientes de transferencia de masa entre 1,05 y 2,20, empleándose ocho promotores de turbulencia diferentes en un equipo con compartimientos separados [23], donde el compartimiento catódico, 20 mm de espacio inter-electrodo, estaba completamente lleno con el promotor. Estudios realizados con la celda electroquímica DEM [8] concluyen que el uso de promotores de turbulencia incrementa la velocidad de transferencia de materia entre 50-100 % y uniformiza la distribución sobre la superficie de los electrodos. Igualmente, se ha encontrado que la velocidad de transferencia de materia depende del tipo y tamaño de las obstrucciones y de las posiciones en el canal de flujo [24]. Finalmente, se ha estudiado el desempeño en la transferencia de masa de mallas plásticas de 5,5 mm de espesor, la influencia de su apilamiento en el reactor electroquímico FM01-LC [25] y su efecto en los coeficientes promedio [26].

En el presente capítulo se utilizará la técnica de medición de coeficientes de transferencia de materia por corriente límite en electrodos segmentados [27], práctica que se ha extendido recientemente a baterías de ion litio [28]. Se discuten las condiciones óptimas de reacción para obtener los mencionados coeficientes y finalmente se desarrollan ecuaciones analíticas para la predicción de los coeficientes de transferencia de

materia a lo largo de los electrodos bajo condiciones laminares, en donde existe una longitud de desarrollo hidrodinámico apreciable.

Algunos de los trabajos mencionados reconocen la eficiencia de las estructuras desplegadas para incrementar los coeficientes de transferencia de materia y uniformizar la distribución de los mismos. Es por ello que en la segunda parte del capítulo se presentarán resultados experimentales adicionales acerca del efecto de los promotores de turbulencia en los coeficientes de transferencia locales, promedio y sobre la pérdida de carga; centrando la atención a reactores electroquímicos de placas paralelas con espacio inter-electrodo pequeño, típico de procesos en donde la conductividad de la solución es muy baja, como la electro-síntesis orgánica o la desinfección de agua.

## VI.2 Modelo Matemático

Una vista esquemática de las condiciones geométricas y nomenclatura es mostrada en la Figura VI-1. El comportamiento temporal de un reactor electroquímico con electrodos planos paralelos infinitamente anchos, en presencia de electrolito soporte es dado por la siguiente ecuación de transferencia de materia [29]:

$$\frac{\partial C}{\partial T} + V_x \frac{\partial C}{\partial X} + V_y \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{\text{ReSc}} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \right) \quad (\text{VI.1})$$

Asumiendo que  $\text{Re} \gg 1$ ,

$$\frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \gg \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (\text{VI.2})$$

La Ecuación (VI.1) en estado estacionario se reduce a:

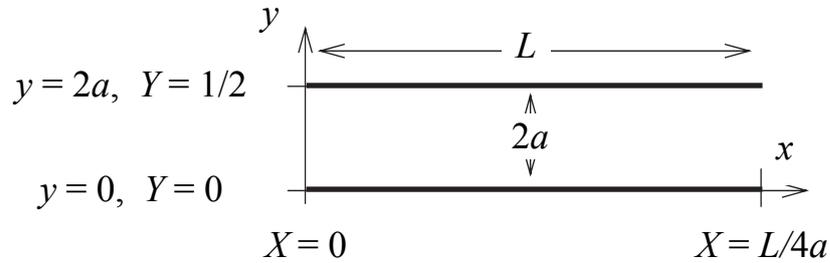
$$V_x \frac{\partial C}{\partial X} + V_y \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{\text{ReSc}} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \quad (\text{VI.3})$$

Con las siguientes CB

$$X=0 \qquad C(0,Y)=1 \quad (\text{VI.4})$$

$$Y = 0 \quad C(X, 0) = C_s \quad (\text{VI.5})$$

$$Y = \infty \quad C(X, \infty) = 1 \quad (\text{VI.6})$$



**Figura VI-1.** Vista esquemática del reactor electroquímico de placas paralelas junto a las coordenadas.

Debido a que en las soluciones electrolíticas  $Sc \gg 1$ , la capa límite difusiva será mucho menor a la hidrodinámica [30]. Por tanto, una excelente aproximación consiste en considerar lineal al perfil de velocidad en las cercanías del electrodo. Aproximando la velocidad por el primer término de la serie de Taylor:

$$V_x(X, Y) = V_x(X, 0) + Y \left. \frac{\partial V_x}{\partial Y} \right|_{Y=0} = Y\varepsilon \quad (\text{VI.7})$$

Siendo:

$$\varepsilon = \left. \frac{\partial V_x}{\partial Y} \right|_{Y=0} \quad (\text{VI.8})$$

Para fluidos incompresibles se cumple que:

$$\frac{\partial V_x}{\partial X} + \frac{\partial V_y}{\partial Y} = 0 \quad (\text{VI.9})$$

Combinando las Ecuaciones (VI.7) y (VI.9), se obtiene:

$$V_y(X, Y) = -\frac{Y^2}{2} \frac{d\varepsilon}{dX} \quad (\text{VI.10})$$

Reemplazando (VI.10) y (VI.7) en (VI.3), es:

$$Y\varepsilon \frac{\partial C}{\partial X^*} - \frac{Y^2}{2} \frac{d\varepsilon}{dX^*} \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{Sc} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \quad (\text{VI.11})$$

Siendo:

$$X^* = \frac{X}{Re} \quad (\text{VI.12})$$

Introduciendo la siguiente variable combinada [31]:

$$\xi = \frac{Y\sqrt{\varepsilon}}{\left(\frac{9}{ReSc} \int_0^X \sqrt{\varepsilon} dX\right)^{1/3}} = Y\sqrt{\varepsilon} \left[ \frac{Sc}{9 \int_0^{X^*} \sqrt{\varepsilon} dX^*} \right]^{1/3} \quad (\text{VI.13})$$

Mediante las derivaciones por regla de la cadena:

$$\frac{\partial C}{\partial X} = \frac{\partial C}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial X}, \quad \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{\partial C}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial Y}, \quad \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} = \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} \left( \frac{\partial \xi}{\partial Y} \right)^2 \quad (\text{VI.14})$$

Reemplazando en (VI.11) se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d^2 C}{d\xi^2} = -3\xi^2 \frac{dC}{d\xi} \quad (\text{VI.15})$$

Las CB se transforman en:

$$\xi = 0 \quad C(0) = C_s \quad (\text{VI.16})$$

$$\xi \rightarrow \infty \quad C(\infty) = 1 \quad (\text{VI.17})$$

Resolviendo (VI.15) con las condiciones de borde (VI.16) y (VI.17), es:

$$\frac{dC}{d\xi} = \frac{1-C_s}{\Gamma(4/3)} e^{-\xi^3} \quad (\text{VI.18})$$

El número de Sherwood local es definido como:

$$Sh_x = \frac{k_{m,x} d_h}{D} \quad (\text{VI.19})$$

Donde el coeficiente de transferencia de materia local está dado por:

$$k_{m,x} = \frac{D}{d_h(1-C_s)} \frac{\partial C}{\partial Y} \Big|_{Y=0} = \frac{D}{d_h(1-C_s)} \frac{dC}{d\xi} \Big|_{\xi=0} \frac{\partial \xi}{\partial Y} \Big|_{Y=0} \quad (\text{VI.20})$$

Introduciendo la Ecuación (VI.20) en (VI.19), se obtiene

$$\text{Sh}_x = \frac{1}{(1-C_s)} \frac{dC}{d\xi} \Big|_{\xi=0} \frac{\partial \xi}{\partial Y} \Big|_{Y=0} \quad (\text{VI.21})$$

Combinando la Ecuación (VI.18), evaluada en  $\xi = 0$ , con la primera derivada de la Ecuación (VI.13) y la Ecuación (VI.21):

$$\text{Sh}_x = \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\Gamma(4/3)} \left( \frac{\text{Sc}}{9 \int_0^{X^*} \sqrt{\varepsilon} dX^*} \right)^{1/3} \quad (\text{VI.22})$$

El régimen fluidodinámico dentro del reactor electroquímico está dado por las ecuaciones de Navier-Stokes:

$$\frac{\partial V_x}{\partial T} + V_x \frac{\partial V_x}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial X} + \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial^2 V_x}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V_x}{\partial Y^2} \right] \quad (\text{VI.23})$$

$$\frac{\partial V_y}{\partial T} + V_x \frac{\partial V_y}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_y}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial Y} + \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial^2 V_y}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V_y}{\partial Y^2} \right] \quad (\text{VI.24})$$

Por lo que, con el objetivo de calcular el número de Sherwood local, es necesario introducir en la Ecuación (VI.22) la función  $\varepsilon$ , la cual requiere la solución simultánea de las Ecuaciones (VI.9), (VI.23) y (VI.24).

### VI.3 Modelos teóricos basados en un perfil de velocidad analítico

#### VI.3.a Reactor de placas paralelas con flujo laminar totalmente desarrollado

En este caso, la solución de la Ecuación (VI.23) es [32]:

$$V_x = 12Y(1-2Y) \quad (\text{VI.25})$$

Combinando las Ecuaciones (VI.8) y (VI.25):

$$\varepsilon = 12 \quad (\text{VI.26})$$

Introduciendo la Ecuación (VI.26) en (VI.22), obtenemos:

$$\text{Sh}_x = 1,232(X^*)^{-1/3} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{VI.27})$$

Y el número de Sherwood promedio, Sh, está dado por:

$$\text{Sh} = \frac{d_h}{L} \int_0^{L/d_h} \text{Sh}_x dX = 1,85 \left( \text{Re} \frac{d_h}{L} \right)^{1/3} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{VI.28})$$

Las Ecuaciones (VI.27) y (VI.28) fueron obtenidas previamente mediante la aproximación de L ev eque [33].

### ***VI.3.b Reactor de placas paralelas con flujo laminar en desarrollo***

#### *VI.3.b.1 Espacio inter-electrodo infinito*

De acuerdo con la teoría de la capa límite [29], el perfil de velocidad está dado por:

$$V_x = \frac{3d_h}{2\delta_h} Y - \frac{1}{2} \left( \frac{d_h}{\delta_h} Y \right)^3 \quad (\text{VI.29})$$

Siendo:

$$\delta_h = 4,64d_h (X^*)^{1/2} \quad (\text{VI.30})$$

Combinando las Ecuaciones (VI.8), (VI.29) y (VI.30), se obtiene:

$$\varepsilon = 0,323(X^*)^{-1/2} \quad (\text{VI.31})$$

Introduciendo la Ecuación (VI.31) en (VI.22), es:

$$\text{Sh}_x = 0,335(X^*)^{-1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{VI.32})$$

El número de Sherwood promedio viene dado por:

$$\text{Sh} = 0,664 \left( \text{Re} \frac{d_h}{L} \right)^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{VI.33})$$

Ecuaciones equivalentes a (VI.32) y (VI.33) fueron obtenidas por Eckert y Drake [34] aplicando la teoría de la capa límite, y Levich [35] mediante la conversión al problema vorticidad – función de corriente.

Selman y Tobias [1] indican que el flujo de capa límite a lo largo de una lámina plana, Ecuaciones (VI.32) y (VI.33), muy estudiado y bien entendido, no ha sido usado en estudios de transferencia de masa en electroquímica. Sin embargo, Wranglén y Nilsson [36] encuentran una buena predicción de sus experimentos de deposición de Cu con la Ecuación (VI.33). Adicionalmente amplían la teoría a aquellas situaciones en donde existe densidad de corriente uniforme, obteniendo:

$$\text{Sh}_x = 0,417 \left( X^* \right)^{-1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{VI.34})$$

### VI.3.b.2 Espacio inter-electrodo finito

Se ha encontrado que la longitud de entrada hidrodinámica,  $L_e$ , para relaciones de aspecto,  $\gamma = h/W$ , menores a 0,1 está dada por la siguiente expresión [37, 38]:

$$L_e \approx a d_h \text{Re}_h \quad (\text{VI.35})$$

Como se ve en la Ecuación (VI.35), la longitud de entrada es una función directamente proporcional a  $\text{Re}$ , según Tosun y col. [39] el número de Reynolds crítico, definido con el diámetro hidráulico, para placas paralelas es de 2800.

#### VI.3.b.2.A Perfil de velocidad de acuerdo al procedimiento de Han [40] y Glasgow [41] (Apéndice A)

Linealizando la Ecuación (VI.23) y teniendo en cuenta la Ecuación (VI.9), Han [40] ha propuesto que el perfil de velocidad para un sistema de placas paralelas con re-

lación de aspecto,  $\gamma$ , cero en término del diámetro hidráulico y la longitud  $Y$ , está dado por:

$$V_x = \frac{\cosh(\mathcal{G}/4) - \cosh[\mathcal{G}(Y-1/4)]}{\cosh(\mathcal{G}/4) - 4 \sinh(\mathcal{G}/4)/(\mathcal{G})} \quad (\text{VI.36})$$

Ecuación que es deducida en el Apéndice VI-A. Introduciendo la primera derivada de la Ecuación (VI.36), evaluada en  $Y=0$ , dentro de la Ecuación (VI.8), se obtiene:

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{G}^2}{\mathcal{G} \coth(\mathcal{G}/4) - 4} \quad (\text{VI.37})$$

La función  $\mathcal{G}$  puede ser obtenida por integración de la siguiente ecuación de acuerdo al procedimiento dado por Glasgow [41]:

$$\int_{\infty}^{\mathcal{G}} \frac{d\phi}{d\mathcal{G}} \frac{1}{\zeta} d\mathcal{G} = X^* \quad (\text{VI.38})$$

Siendo:

$$\zeta = \mathcal{G}^2 \left[ \frac{\operatorname{sech}(\mathcal{G}/4)/4 - \tanh(\mathcal{G}/4)/\mathcal{G}}{1 - \tanh(\mathcal{G}/4)/(\mathcal{G}/4)} \right] \quad (\text{VI.39})$$

$$\phi = \frac{1/8 + \operatorname{sech}(\mathcal{G}/4)/4 - 3/2 \tanh(\mathcal{G}/4)/\mathcal{G}}{[1 - \tanh(\mathcal{G}/4)/(\mathcal{G}/4)]^2} \quad (\text{VI.40})$$

Introduciendo la Ecuación (VI.37) en (VI.22), es:

$$\operatorname{Sh}_x \operatorname{Sc}^{-1/3} = \frac{\mathcal{G} [\mathcal{G} \coth(\mathcal{G}/4) - 4]^{-1/2}}{\Gamma(4/3) \left\{ \mathcal{G} \int_0^{X^*} \mathcal{G} / [\mathcal{G} \coth(\mathcal{G}/4) - 4]^{1/2} dX^* \right\}^{1/3}} \quad (\text{VI.41})$$

#### VI.3.b.2.B Perfil de velocidad de acuerdo al modelo de Sparrow [42]

Este modelo asume que la capa límite hidrodinámica crece en espesor a lo largo del electrodo hasta que ésta alcanza el centro del reactor, donde se encuentra con la capa

límite proveniente del otro electrodo. La velocidad dentro de la película difusiva puede ser aproximada por:

$$V_x = V_{\max} \left[ 2 \frac{d_h Y}{\delta_h} - \left( \frac{d_h Y}{\delta_h} \right)^2 \right] \quad (\text{VI.42})$$

Siendo:

$$\delta_h = \frac{3}{4} d_h \left( 1 - \frac{1}{V_{\max}} \right) \quad (\text{VI.43})$$

Entonces:

$$\varepsilon = \frac{8V_{\max}^2}{3(V_{\max} - 1)} \quad (\text{VI.44})$$

$V_{\max}$  puede ser obtenida para cada valor de  $X^*$  desde la integral dada por la siguiente ecuación:

$$X^* = \frac{3}{160} \int_0^{V_{\max}} \frac{(V_{\max} - 1)(9V_{\max} - 7)}{V_{\max}^2} dV_{\max} \quad (\text{VI.45})$$

A altos valores de  $X^*$ ,  $\delta_h \rightarrow a$  y  $\varepsilon \rightarrow 12$ , lo que está de acuerdo con el modelo de flujo totalmente desarrollado.

Introduciendo la Ecuación (VI.44) en (VI.22), es:

$$\text{Sh}_x \text{Sc}^{-1/3} = \frac{2V_{\max} / (V_{\max} - 1)^{1/2}}{3\Gamma(4/3) \left[ \int_0^{X^*} V_{\max} / (V_{\max} - 1)^{1/2} dX^* \right]^{1/3}} \quad (\text{VI.46})$$

### VI.3.b.2.C Perfil de velocidad de acuerdo al modelo de Sparrow y col. [43]

Al realizar la siguiente linealización:

$$V_x \frac{\partial V_x}{\partial x} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial y} = \Phi_{(x)} V_{\text{medio}} \frac{\partial V_x}{\partial x} \quad (\text{VI.47})$$

se obtiene el perfil de velocidades, Ecuación (VI.48), dado en términos de Y:

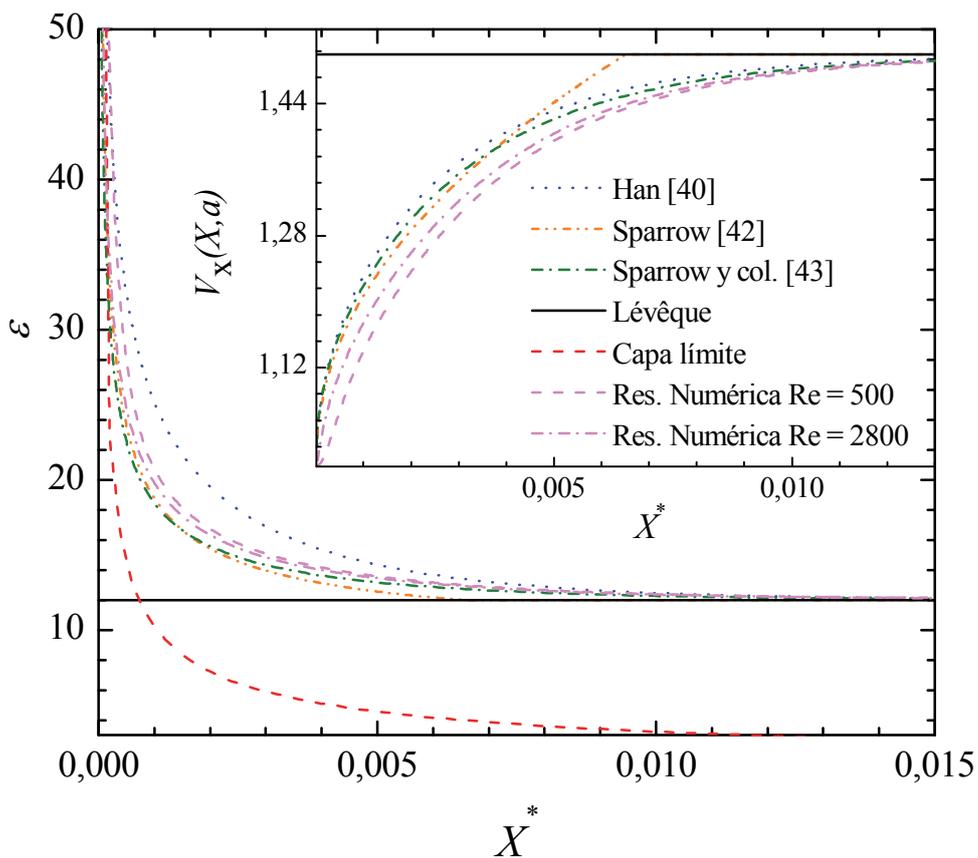
$$V_x = 12Y(1-2Y) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2}{\alpha_i^2} \left\{ \frac{\cos[\alpha_i(4Y-1)]}{\cos(\alpha_i)} - 1 \right\} e^{-\alpha_i^2 \Pi} \quad (VI.48)$$

donde los autovalores son las raíces de la siguiente ecuación:

$$\tan(\alpha_i) = \alpha_i \quad (VI.49)$$

Introduciendo la derivada de la Ecuación (VI.48), evaluada en  $Y = 0$ , dentro de la Ecuación (VI.8), teniendo en cuenta la Ecuación (VI.49), es:

$$\varepsilon = 12 + 8 \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\alpha_i^2 \Pi} \quad (VI.50)$$



**Figura VI-2.** Comparación de la derivada de la velocidad en la superficie del electrodo como función de la longitud axial adimensional, para los diferentes modelos analíticos y el numérico para distintos números de Re. Inserto: comparación de la velocidad en el plano de simetría en función de la longitud axial adimensional.

La relación entre  $X^*$  y  $\Pi$  está dada por:

$$X^* = \int_0^{\Pi} \frac{\int_{1/4}^{1/2} (2V_x - 1, 5V_x^2) \frac{\partial V_x}{\partial \Pi} dY}{\int_{1/4}^{1/2} \frac{\partial V_x}{\partial Y} dY + \int_{1/4}^{1/2} (\frac{\partial V_x}{\partial Y})^2 dY} d\Pi \quad (VI.51)$$

Introduciendo la Ecuación (VI.50) en (VI.22):

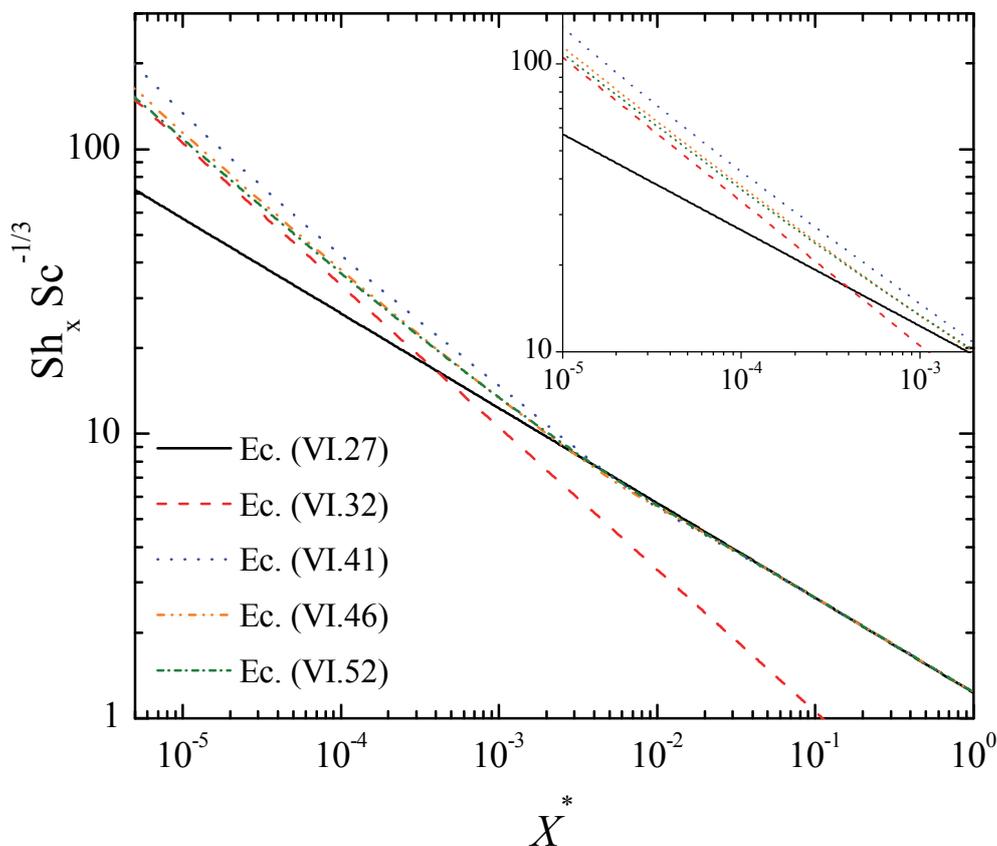
$$\text{Sh}_x \text{Sc}^{-1/3} = \frac{\sqrt{12 + 8 \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\alpha_i^2 \Pi}}}{\Gamma(4/3) \left[ 9 \int_0^{X^*} \sqrt{12 + 8 \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\alpha_i^2 \Pi}} dX^* \right]^{1/3}} \quad (VI.52)$$

La Figura VI-2 compara  $\varepsilon$  de acuerdo a las Ecuaciones (VI.37), (VI.44) y (VI.50) con la solución numérica de las Ecuaciones (VI.9), (VI.23) y (VI.24), las cuales fueron resueltas simultáneamente mediante una técnica numérica implícita-explicita de diferencias finitas [44, 45] [Apéndice VI-B], utilizando un programa escrito en Matlab<sup>®</sup> para una región rectangular.

Se asumió que el perfil de velocidades a la entrada es plano. A la salida,  $X^*$  grandes, los gradientes de velocidad son cero. La condición de adherencia fue impuesta en la superficie de los electrodos, y como condición inicial se usó  $V_x = V_y = 0$  en el dominio computacional. La grilla rectangular equiespaciada poseía las siguientes propiedades  $dX = 1,875 \times 10^{-5} \text{ Re}$ ,  $dY = 5 \times 10^{-3}$  y  $dT = 2,5 \times 10^{-6} \text{ Re}$ . El cálculo fue realizado hasta que la diferencia entre los valores,  $V_{(T)} - V_{(T-\Delta T)}$ , a un tiempo  $T$  y  $T-\Delta T$  sea menor a  $1 \times 10^{-6}$ . El inserto en la Figura VI-2 muestra la velocidad en el centro del canal. Se puede ver que las predicciones de Sparrow y col. [43] están cerca del procedimiento numérico, y la cercanía se acentúa al aumentar el número de Reynolds. Por otro lado, la diferencia entre los modelos analíticos y el numérico decrecen al aumentar  $X^*$ . Sin embargo,  $\varepsilon$  de acuerdo al modelo numérico está entre las predicciones de Sparrow y col. [43] y Han [40]. Por lo que se puede esperar que el comportamiento de transferencia de mate-

ria en la superficie del electrodo bajo condiciones de flujo en desarrollo se ubique entre las predicciones dadas por las Ecuaciones (VI.41) y (VI.52).

En la Figura VI-3, se observa el comportamiento de la transferencia de materia local de acuerdo a las Ecuaciones (VI.27), (VI.32), (VI.41), (VI.46) y (VI.52), donde las últimas dos ecuaciones son muy próximas. Puede observarse que las propuestas de acuerdo a los perfiles desarrollados anteriormente, Ecuaciones (VI.41), (VI.46) y (VI.52), muestran un comportamiento similar en todos los puntos a lo largo del reactor.



**Figura VI-3.** Comparación entre los coeficientes de transferencia de materia locales de los diferentes modelos analíticos.

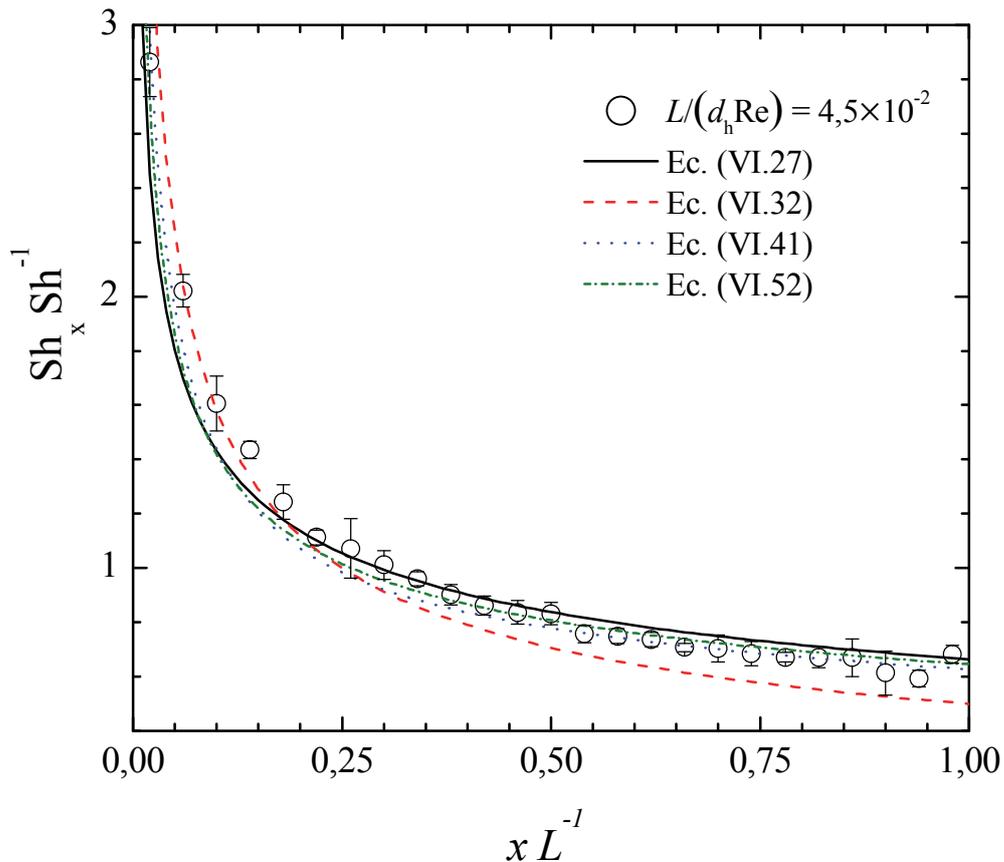
Debe ser enfatizado, de acuerdo a la Figura VI-3 que la solución numérica de las ecuaciones hidrodinámicas muestra un comportamiento entre las Ecuaciones (VI.41) y (VI.52). Adicionalmente, las Ecuaciones (VI.41), (VI.46) y (VI.52) concuerdan a altos valores de  $X^*$ , donde el perfil de velocidad se encuentra desarrollado. El inserto en la

Figura VI-3 muestra un acercamiento, donde para  $X^*$  mayores a  $1 \times 10^{-3}$ , las Ecuaciones (VI.41) y (VI.52) pueden ser aproximadas por la Ecuación (VI.27), válida para flujo desarrollado, con un error menor al 10 %. Sin embargo, bajo flujo laminar no desarrollado las predicciones hechas por las Ecuaciones (VI.41), (VI.46) y (VI.52) son muy cercanas. Luego, puede inferirse que el exponente en el número de Reynolds en las correlaciones empíricas de coeficientes de transferencia de materia en flujo laminar, debe variar entre  $1/2$ , Ecuación (VI.32) válida para la teoría de la capa límite y  $1/3$ , Ecuación (VI.27), válida para flujo totalmente desarrollado. Valores más altos del exponente en el número de Reynolds deben atribuirse a efectos de entrada causado por los distribuidores de flujo en la transferencia de materia y no pueden ser asignados al desarrollo del perfil de velocidad dentro del equipo.

#### **VI.4 Resultados experimentales. Estudio de la transferencia de masa con el reactor de placas paralelas segmentado vacío**

La Figura VI-4 muestra una curva típica de la relación entre el número de Sherwood local y su valor medio como una función de la posición axial en el reactor.

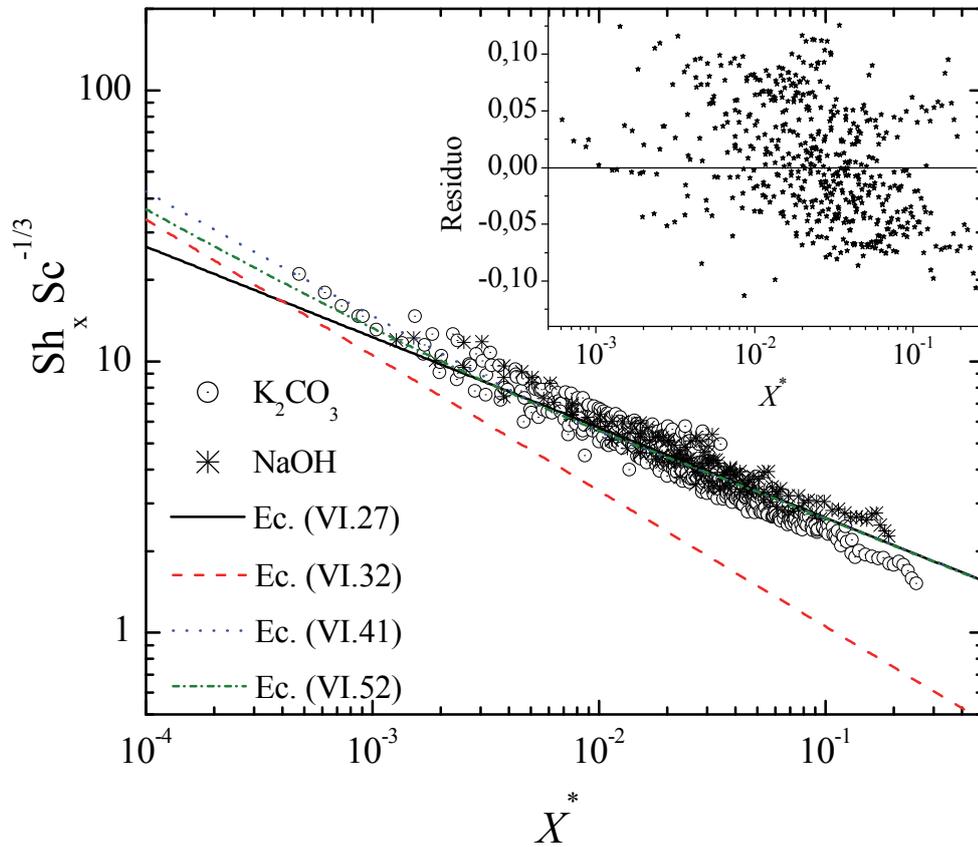
Las predicciones de acuerdo con las Ecuaciones (VI.27), (VI.32), (VI.41) y (VI.52) son también mostradas para este caso en particular; donde puede verse que la distribución de transferencia de materia de acuerdo a las Ecuaciones (VI.41) y (VI.52), válidas para flujo en desarrollo, es menos uniforme que la dada por aquélla para flujo totalmente desarrollado, Ecuación (VI.27). Adicionalmente, para  $x/L > 0,15$  la distribución de coeficientes de transferencia de material dada por las Ecuaciones (VI.41) y (VI.52), es menor que la correspondiente a flujo totalmente desarrollado, debido a que el coeficiente de transferencia de materia promedio es más alto para flujo en desarrollo. Los puntos experimentales son representados apropiadamente por la Ecuaciones (VI.41) y (VI.52).



**Figura VI-4.** Relación entre el número de Sherwood local y el global, como una función de la posición axial en el reactor para un experimento típico, comparación con modelos teóricos.

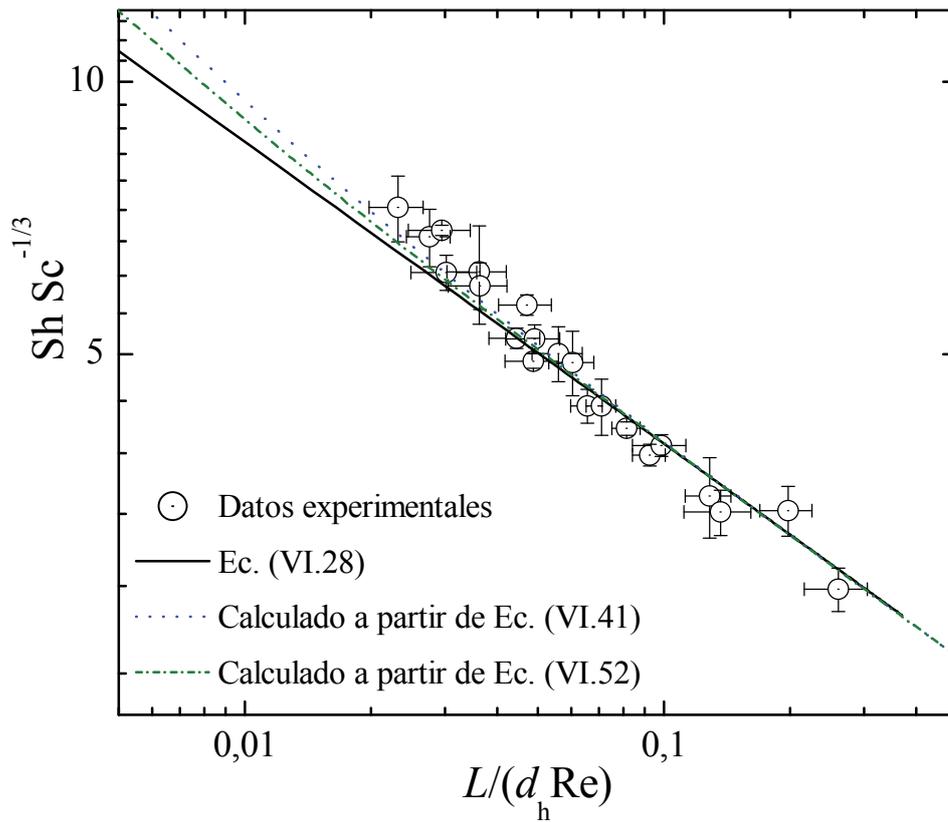
La Figura VI-5 compara los resultados de los coeficientes de transferencia de masa locales de acuerdo al comportamiento de los diferentes modelos teóricos. Las últimas filas de la Tabla III-7, del Capítulo III, resumen las condiciones experimentales, mostradas en la Figura VI-5. La longitud de entrada hidrodinámica, resumida en la Tabla VI-1 de acuerdo a Sparrow y col. [43], verifica que en alguno de los experimentos una parte significativa del equipo está bajo condiciones fluido-dinámicas en desarrollo. El diámetro hidráulico fue variado cambiando el espesor de la junta de caucho entre ambas placas. Se puede ver que los modelos que usan el perfil de velocidad dado por Han [40] y Sparrow y col. [43] muestran un comportamiento muy cercano a los datos experimentales. Más aún, la predicción de acuerdo a la Ecuación (VI.27) sólo es apropiada para altos valores de  $X^*$ . El inserto de la Figura VI-5 muestra los residuos de la

Ecuación (VI.52), demostrando que la predicción del modelo es apropiada desde un punto de vista estadístico.



**Figura VI-5.** Resultados experimentales para las condiciones dadas en la Tabla III-7 del Capítulo III. Inseto. Residuos de los resultados experimentales frente a la Ecuación (VI.52).

Los resultados correspondientes a los coeficientes globales de transferencia de materia son comparados junto a los teóricos en la Figura VI-6, donde una situación similar a la Figura IV-5 es observada, es decir: un comportamiento muy cercano entre los puntos experimentales y los coeficientes de transferencia de materia basados en los perfiles de velocidad de Han [40] y Sparrow y col. [43]. Igualmente, para valores de abscisas mayores a 0,05 el coeficiente global de transferencia de masa basado en las Ecuaciones (VI.41) y (VI.52) puede ser aproximado por el dado a partir de la Ecuación (VI.28).



**Figura VI-6.** Coeficientes globales de transferencia de materia obtenidos para las condiciones experimentales dadas en la Tabla III-7.

**Tabla VI-1.** Resumen de las variables físicas usadas en el presente capítulo.

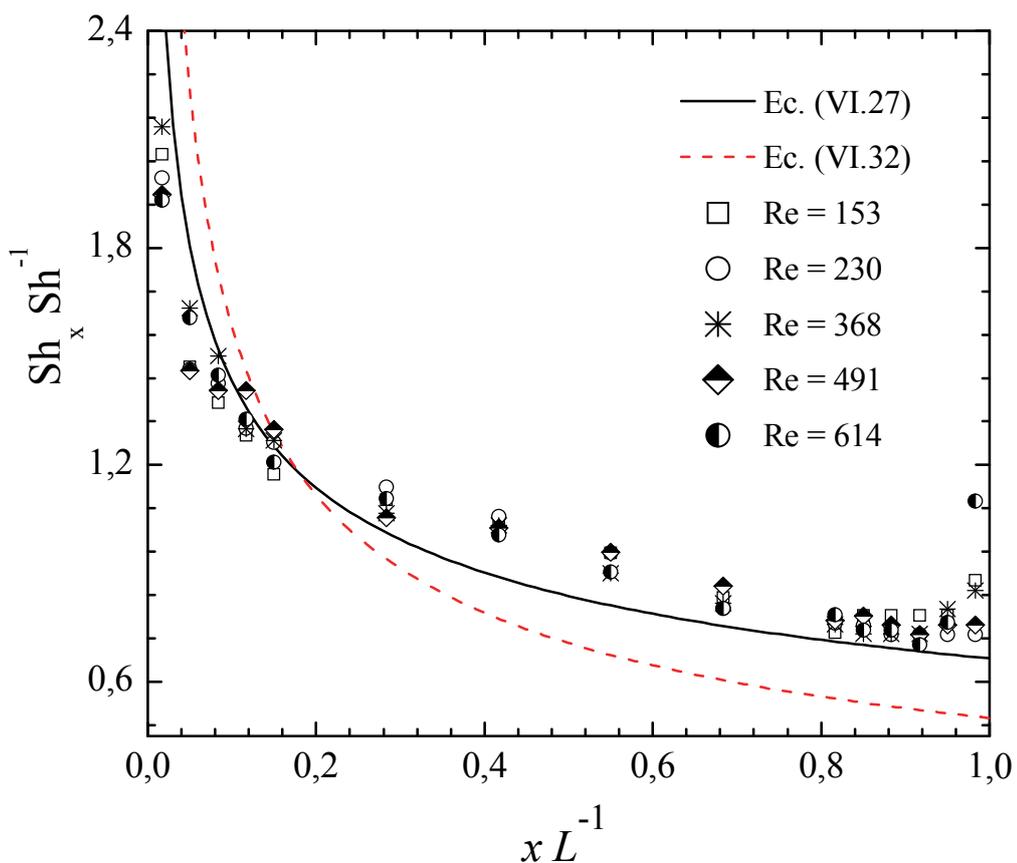
	Electrolito 1	Electrolito 2
Rango Re ( $d_h = 3,54$ mm), [Rango $L_e$ ] (mm)	282-1434, [11-55]	372-2231, [14-85]
Rango Re ( $d_h = 7,32$ mm), [Rango $L_e$ ] (mm)	276-1406, [22-110]	
Rango Re ( $d_h = 11$ mm), [Rango $L_e$ ] (mm)	271-962, [32-112]	

### VI.5 Comparación entre modelos teóricos y resultados experimentales previos

Muchos trabajos de ingeniería han informado resultados de los procesos de síntesis que utilizan celdas electrolíticas con electrodos de apenas unos centímetros cuadrados de superficie. Esta información no se puede aplicar de forma segura al diseño de equipos, ya que además de la distribución de corriente, el régimen de transferencia de masa en la pequeña celda sería radicalmente diferente del existente en los tamaños in-

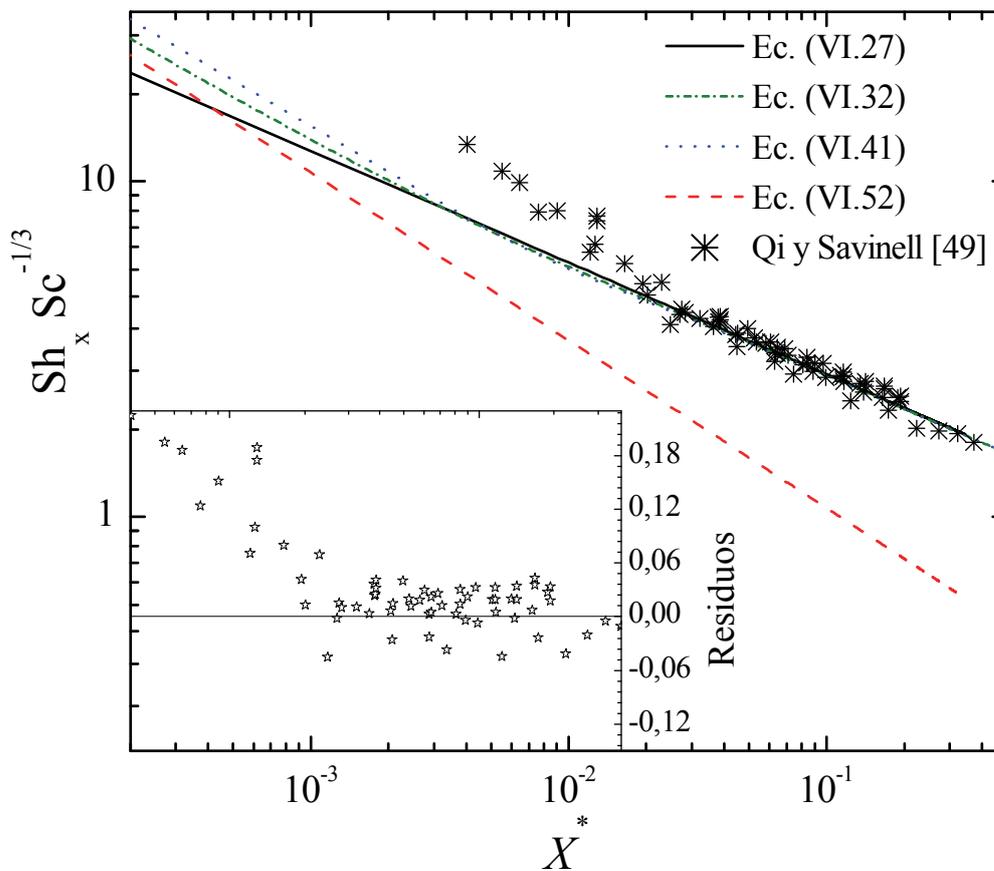
dustriales. Una vez más, muchos "estudios de optimización" pierden valor considerable si nos fijamos en un reactor en forma aislada [46].

Pickett y Ali [47] han trabajado con un reactor de placas paralelas, encuentran que la distribución de corriente es menos marcada que la límite, obtienen los resultados experimentales mostrados en la Figura VI-7. En la zona de entrada y salida colocan un difusor y reductor de flujo respectivamente. Como reacción test utilizaron la deposición de Cu desde soluciones conteniendo 0,015 M de  $\text{CuSO}_4$  y 1,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se observa que la distribución es menos marcada que la terciaria. Lo cual puede atribuirse a que algunos sectores del equipo no trabajaron en corriente límite [48] como consecuencia de que sobre la superficie de reacción existió una distribución marcada de sobrepotenciales.



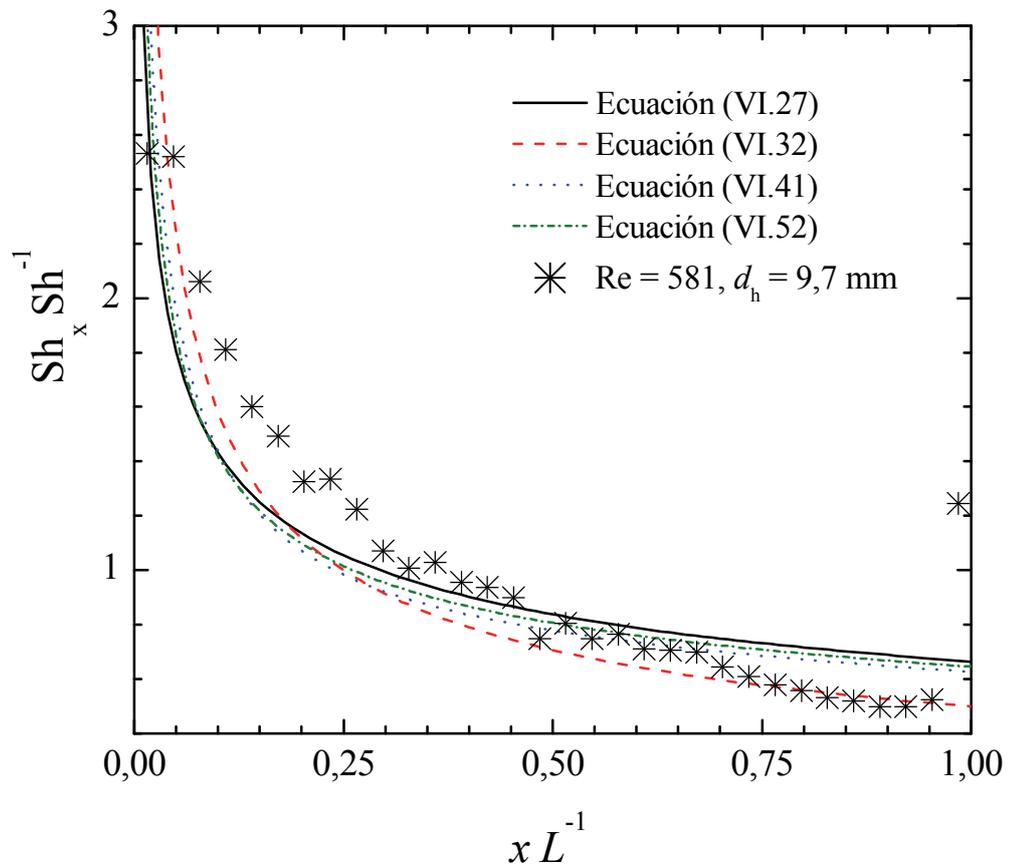
**Figura VI-7.** Comparación entre los resultados obtenidos por Pickett y Ali [47] con las ecuaciones de Lévêque y la teoría de la capa límite.

Qi y Savinell [49] realizaron experimentos con un reactor electroquímico segmentado sin longitud de desarrollo hidrodinámico. Encuentran que el coeficiente de transferencia de materia es mayor que el predicho por la ecuación de Lévêque para los casos en que  $L_e$  no era suficientemente larga. Presentan una ecuación empírica modificada a aquélla dada por la hipótesis de Lévêque. Obtienen los resultados experimentales mostrados en la Figura VI-8. Usando como reacción test la reducción de ferricianuro sobre Ni, con KOH como electrolito soporte. En la zona de entrada colocan tres agujeros de 3 mm de diámetro haciendo las veces de distribuidores de flujo. Se observa que los puntos experimentales para Re bajos y/o  $X$  altos, están sobre la recta de Lévêque, mientras que los puntos correspondientes a Re altos y/o  $X$  bajos se desvían bastante de los modelos desarrollados en el presente capítulo. En el inserto pueden verse los residuos, detectándose la misma tendencia descrita.



**Figura VI-8.** Comparación entre los resultados obtenidos por Qi y Savinell [49] con la ecuación de Lévêque, la de la teoría de la capa límite y el nuevo modelo generado.

Brown y col. [25] han utilizado la tecnología de impresión de circuitos electrónicos para fabricar un electrodo de Cu segmentado y medir las distribuciones de corriente en forma axial, trabajando en régimen laminar con el reactor FM01-LC vacío. Indican que la transferencia de materia posee la forma esperada para distribución de corriente terciaria, curva con estrellas mostrada en la Figura VI-9. Aunque como se puede ver, es más marcada que la distribución de corriente terciaria.



**Figura VI-9.** Comparación entre los resultados obtenidos por Brown y col. [25] con la Ecuación de Lévêque, la teoría de la capa límite y resultados obtenidos en la presente tesis para condiciones similares.

Estos resultados pueden ser explicados siguiendo el análisis propuesto por Wein y Wichterle [50], quienes argumentan que el espacio aislante entre cada electrodo segmentado actúa de uniformador de la capa límite difusiva. De esta forma, en los segmentos aguas abajo se mediría una corriente mayor a la existente si el electrodo no estuviera segmentado. Teniendo en cuenta la longitud de electrodos de 3 mm y la longitud de la

separación entre ellos (aislantes) de 2 mm [25], según el análisis propuesto, las sobreestimaciones son aproximadamente del 38 % en los primeros segmentos. Estas irían decayendo, segmento a segmento hacia la salida del reactor, provocando que la curva promedio luzca con mayor distribución que la presentada por un electrodo no segmentado.

Otros autores [21, 23, 26, 51] han correlacionado empíricamente sus resultados experimentales para régimen laminar en reactores electroquímicos de placas paralelas mediante ecuaciones de la siguiente forma:

$$\text{Sh Sc}^{-1/3} = a(\text{Re}_h)^b \quad (\text{VI.53})$$

encontrando los parámetros de correlación reportados en la Tabla VI-2.

Se concluye que la causa de exponentes elevados en el número de Re para régimen laminar puede deberse a: i) el diseño inadecuado de experimentos cuando se utilizan electrodos segmentados y ii) la construcción incorrecta de distribuidores de flujo. Éstos provocan expansiones abruptas en el fluido y por ende un aumento adicional, al que presentaría el flujo al desarrollarse, en los coeficientes de transferencia de materia [52]. Para un reactor de placas paralelas sin distribuidor de flujo, el exponente en el número de Re en régimen laminar no puede ser superior a  $1/2$ .

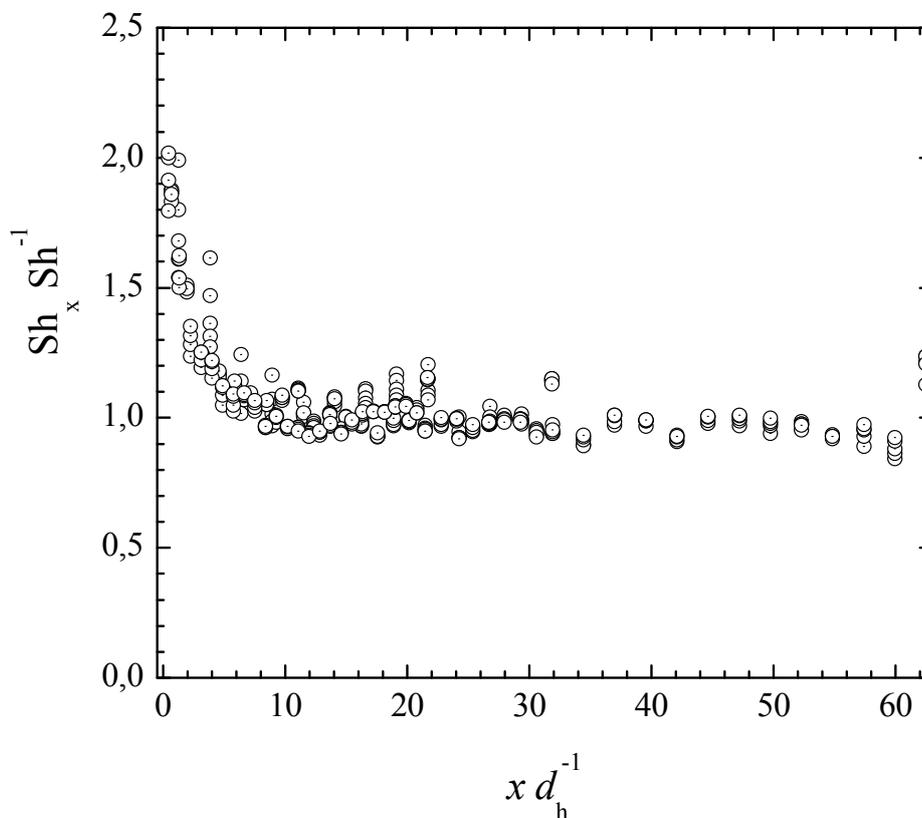
**Tabla VI-2.** Resumen de algunas correlaciones de transferencia de masa encontradas en la bibliografía.

Re	a	b	Tipo de Reactor	Referencia
200-1000	0,24	7/10	FM01-LC	[26]
500-2000	0,18	0,74	FM01-LC	
70-800	0,39	0,63	Modular multipropósito	[21]
150-6100	0,28	7/10	Placas paralelas	[23]
272-2571	1,08	0,61	UA16.15	[51]
170-1664	0,84	0,63	UA63.15	
117-629	0,17	0,82	UA63.03	

Se vuelve inevitable entonces hacer hincapié sobre la necesidad de caracterización de los distribuidores de flujo existentes en los reactores electroquímicos, tal como recientemente han intentado otros autores [51, 53].

### VI.6 Flujo turbulento

La Figura VI-10 muestra la distribución del número de Sherwood local sobre su valor medio en función de la longitud adimensional para los experimentos realizados en flujo turbulento ( $3000 < Re_h < 5500$ ) y diferentes  $d_h$  con el reactor CB-1. Puede verse que en todos los casos, exceptuando la salida a la que se le atribuye la contracción abrupta, los coeficientes de transferencia de materia se desarrollan en una longitud alrededor de 10 veces el diámetro hidráulico. Tal como lo encontrado por Pickett y Stanmore [10] mediante un análisis diferencial de los coeficientes de transferencia globales, aunque ellos trabajaron con el perfil hidrodinámico desarrollado.



**Figura VI-10.** Número de Sherwood local sobre el global en función de la longitud adimensional para el reactor electroquímico de placas paralelas CB-1 en flujo turbulento.

Puede concluirse que en flujo turbulento existirán desviaciones de dos veces la media en la zona de entrada. El desempeño mostrado es una mejoría respecto al encontrado en flujo laminar, aunque reactores cortos y de espacio inter-electrodo grandes sufrirán variaciones pronunciadas.

### VI.7 Desempeño del reactor con promotores de turbulencia

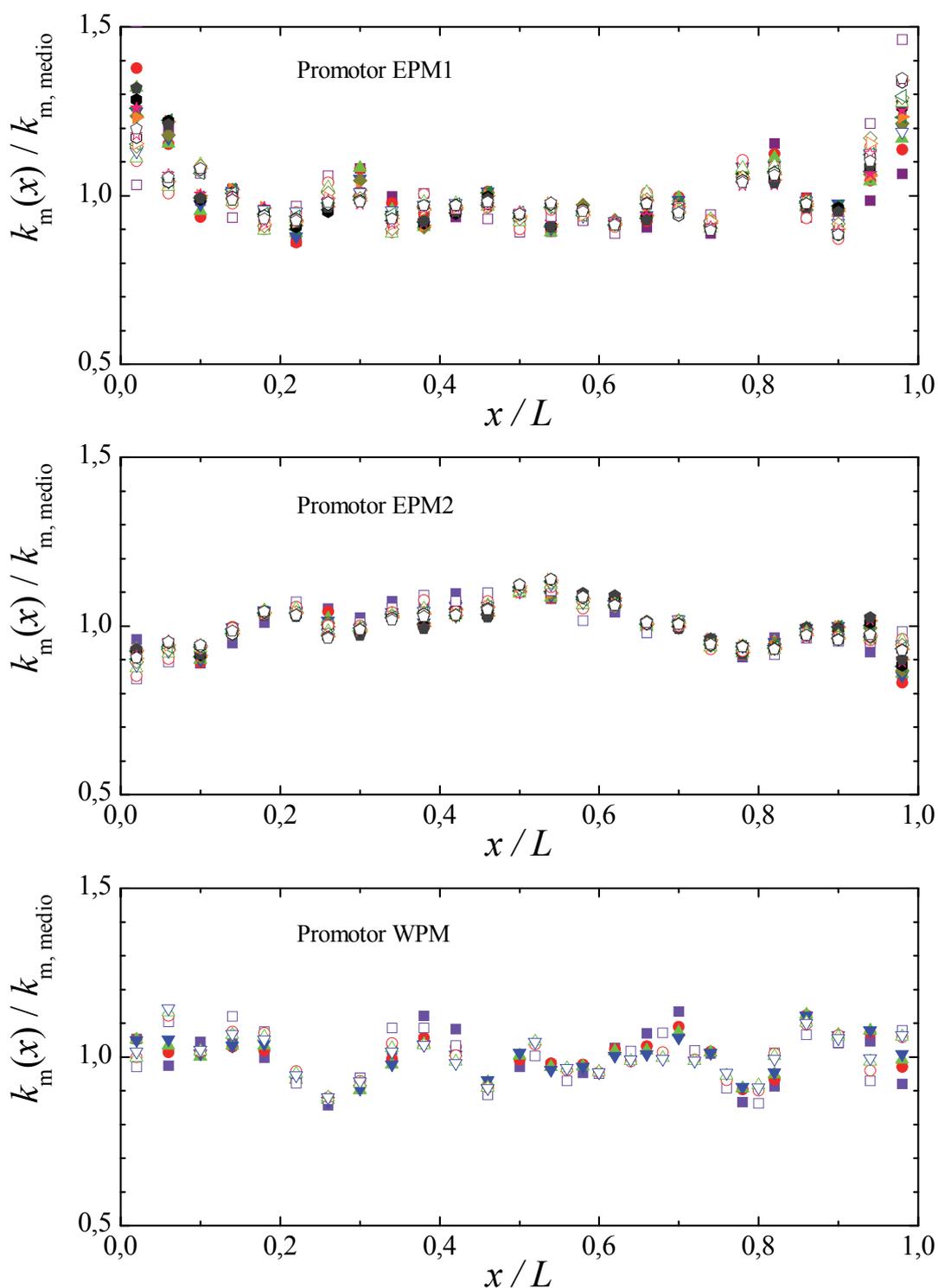
De los resultados anteriores puede detectarse una disminución pronunciada de los coeficientes locales de transferencia de materia con la longitud del reactor. A la entrada del equipo puede ser tres veces mayor que el valor promedio en régimen laminar, aumentando ligeramente a medida que  $X^*$  crece y cercano a dos veces el promedio en régimen turbulento.

La Figura VI-11 muestra la relación entre el coeficiente de transferencia de masa local y su valor medio como una función de la posición axial en el reactor para los diferentes promotores de turbulencia ensayados empleando el REPP CB-1. La Tabla IV-3 muestra las condiciones de trabajo.

**Tabla VI-3.** Rangos de caudales empleados con los diferentes promotores de turbulencia, REPP CB-1.

Promotor de turbulencia	Rango de caudales ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )
EPM1-EPM2	$1,67 \times 10^{-5}$ a $1,67 \times 10^{-4}$
WPM	$1,67 \times 10^{-5}$ a $6,67 \times 10^{-5}$

La comparación con los resultados experimentales para el reactor vacío, Figura VI-4, muestra que la distribución del coeficiente de transferencia de materia en dirección axial es más uniforme cuando se usan promotores de turbulencia, dando una dispersión de  $\pm 15\%$  en relación con el valor promedio. El promotor de turbulencia EPM1, Figura III-16 a) del Capítulo III, presenta una desviación mayor pero sólo en la zona de entrada y salida del reactor. La Figura VI-12, muestra el número de Sh promedio como



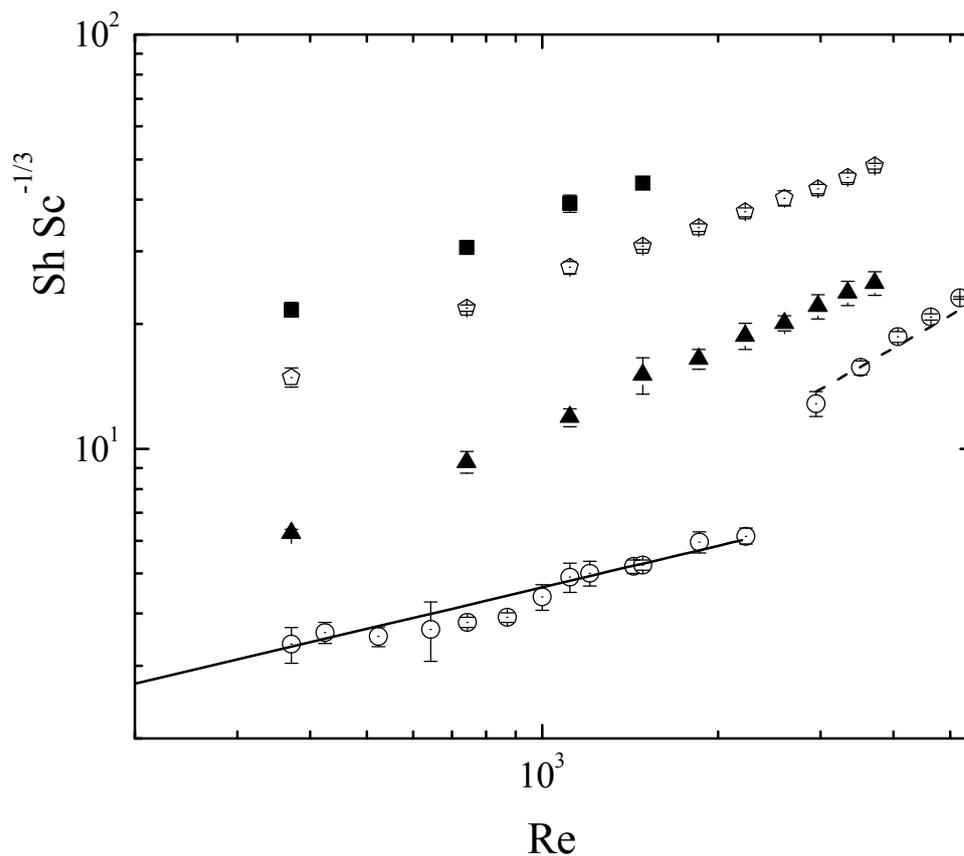
**Figura VI-11.** Relación entre el coeficiente de transferencia de materia local respecto al valor medio como una función de la posición axial para los diferentes promotores de turbulencia. Los símbolos de cada figura corresponden a diferentes caudales de acuerdo a:  
 (■ y □)  $1,67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . (● y ○)  $3,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . (▲ y △)  $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .  
 (▼ y ▽)  $6,67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . (◆ y ◇)  $8,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . (◀ y ▶)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . (► y ◄)  $1,17 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . (● y ○)  $1,33 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . (★ y ☆)  $1,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . (● y ○)  $1,67 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .

una función del  $Re$ , definido por la Ecuación (VI.54), para el equipo vacío y con los tres promotores de turbulencia ensayados.

$$Re = \frac{ud_h}{\nu} \quad (VI.54)$$

La línea llena representa el comportamiento para un reactor vacío con electrodos infinitamente anchos y flujo totalmente desarrollado de acuerdo a la Ecuación (VI.28), mientras que la línea discontinua, bajo régimen turbulento de acuerdo con Pickett y Ong. [13], quienes proponen la analogía de Chilton y Colburn para electrodos de relación  $L/d_h > 12,5$ :

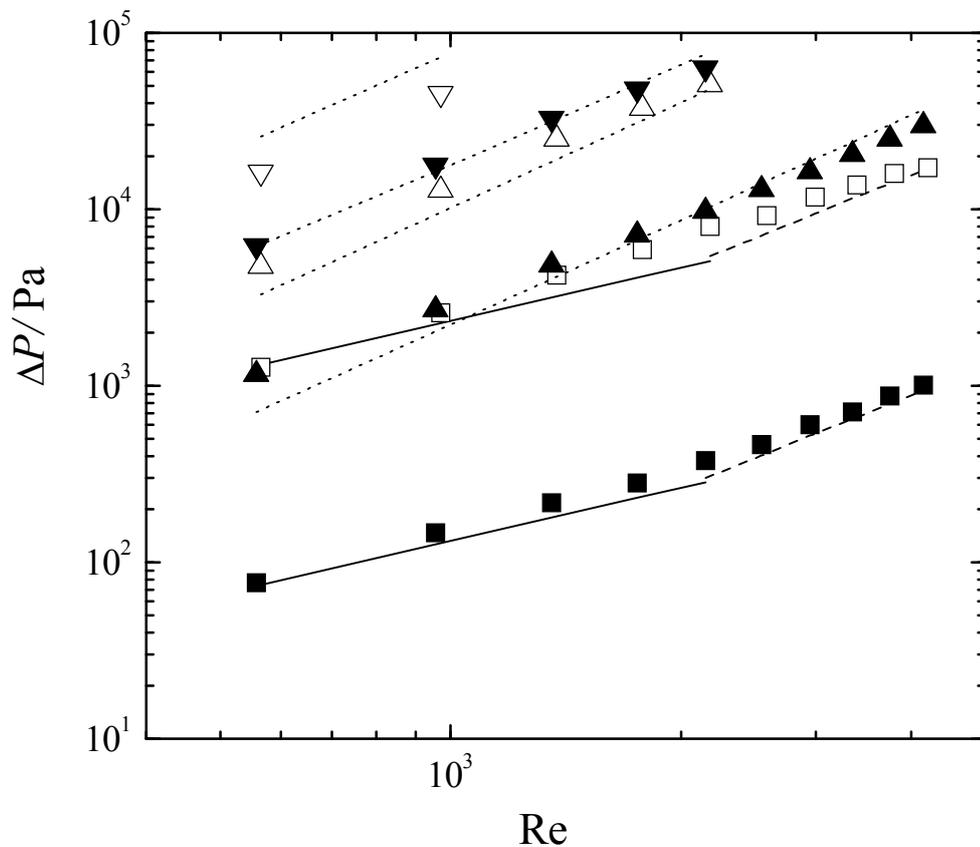
$$Sh Sc^{-1/3} = 0,023(Re)^{0,8} \quad (VI.55)$$



**Figura VI-12.**  $Sh$  medio como una función del  $Re$  para los diferentes promotores de turbulencia. (○) Reactor vacío. (▲) Promotor de turbulencia EPM1. (◊) Promotor de turbulencia EPM2. (■) Promotor de turbulencia WPM. Línea continua: Comportamiento teórico en flujo laminar, Ec. (VI.28). Línea discontinua: flujo turbulento de acuerdo a la Ec. (VI.55). Espacio inter-electrodo: 2,2 mm.

Se puede observar una gran concordancia entre los datos experimentales y los teóricos. El promotor de turbulencia WPM presenta los mayores valores para los coeficientes promedio. Sin embargo, ha sido evaluado en el rango de caudales más bajos, debido a que el caudal está limitado por la fuerte pérdida de carga.

Observando las Figuras VI-11 y VI-12, el promotor de turbulencia EPM2 puede ser identificado como la mejor opción ya que posee un alto valor de coeficiente de transferencia de masa y mayor uniformidad en la distribución de los mismos.



**Figura VI-13.** Caída de presión a través del reactor como una función del número de Reynolds para dos espacios inter-electrodo. Símbolos llenos: 2,2 mm espacio inter-electrodo. Símbolos vacíos: 1 mm espacio inter-electrodo. (■ y □) Reactor vacío. (▲ y △) Promotor de turbulencia EPM2. (▼ y ▽) Promotor de turbulencia WPM. Líneas continuas: comportamiento teórico de acuerdo a flujo laminar, Ec. (VI.56). Línea discontinua: flujo turbulento de acuerdo a Ec. (VI.57). Línea punteada: de acuerdo a Ec. (VI.58) para el reactor relleno con promotores de turbulencia.

La caída de presión a través del reactor para los diferentes arreglos está dada en la Figura VI-13 como una función del número de Reynolds. Las líneas continuas repre-

sentan el comportamiento teórico para un reactor de placas paralelas con electrodos infinitamente anchos y flujo totalmente desarrollado de acuerdo a [32]:

$$\Delta P = 4 \frac{24}{\text{Re}} \frac{L}{d_h} \frac{\rho u^2}{2} \quad (\text{VI.56})$$

Para reactores con electrodos planos paralelos lisos bajo flujo turbulento totalmente desarrollado, la caída de presión viene dada por [29]:

$$\Delta P = 4 \frac{0,08}{\text{Re}^{1/4}} \frac{L}{d_h} \frac{\rho u^2}{2} \quad (\text{VI.57})$$

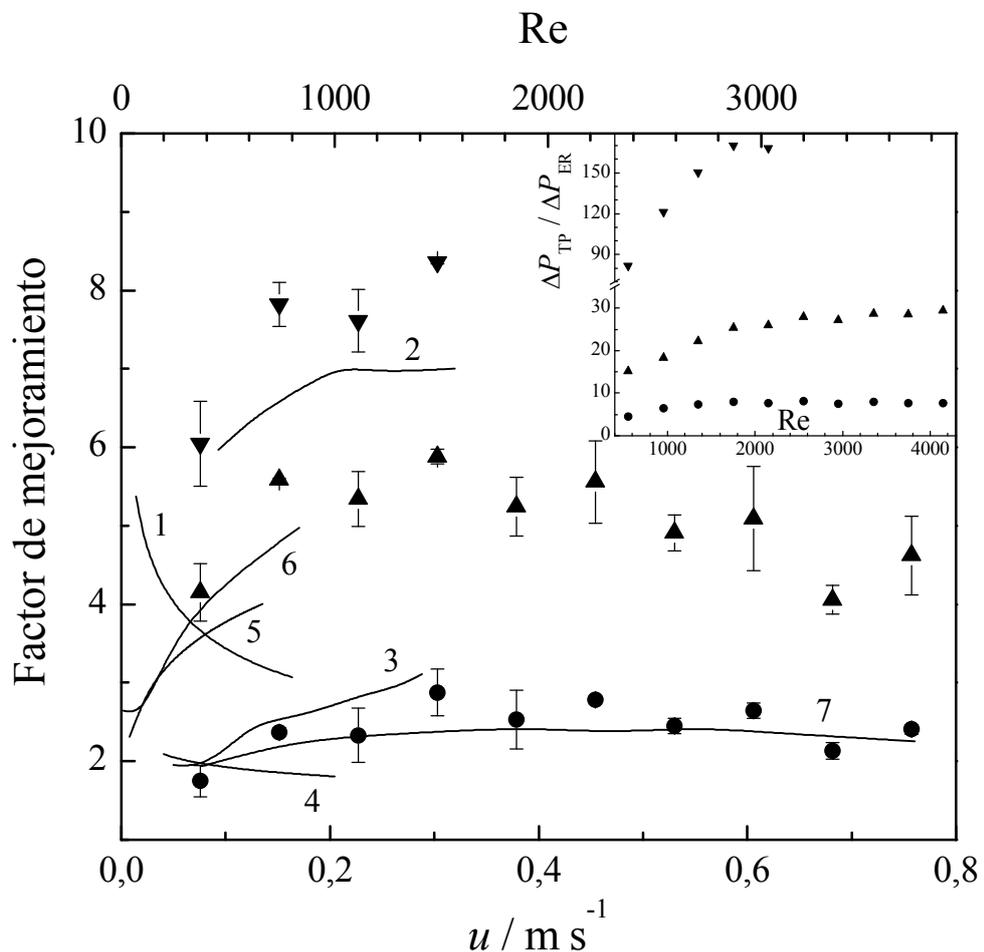
Mientras que la caída de presión con promotores de turbulencia fue calculada con la ecuación de Ergun [29]:

$$\Delta P = \frac{A_s L}{3\epsilon^3} \left( 1,75 + \frac{25A_s d_h}{\text{Re}} \right) \frac{\rho u^2}{2} \quad (\text{VI.58})$$

Se puede ver una buena concordancia entre las Ecuaciones (VI.56), (VI.57) y (VI.58) con los resultados experimentales para ambos espacios inter-electrodos con el reactor electroquímico vacío o totalmente lleno con los promotores de turbulencia. Igualmente, tal como se esperaba, la caída de presión a través del equipo es fuertemente dependiente de la geometría de los promotores de turbulencia.

El factor de mejoramiento de transferencia de materia (relaciona el coeficiente promedio de transferencia de masa en presencia de promotores de turbulencia y el valor correspondiente al mismo equipo vacío), es informado en la Figura VI-14 en función de la velocidad promedio y el número de Reynolds para el espacio inter-electrodo con 2,2 mm. A los efectos de comparación los factores de mejoramiento proveniente de estudios previos, relacionado a cada reactor vacío, para promotores de turbulencia típicos y también para un electrodo tridimensional de carbón vítreo reticulado [54] son incluidos como líneas continuas en el rango de números de Reynolds testeados, donde una gran discrepancia puede ser observada. Comparando los resultados de la grilla-SU de acuerdo con Carlsson y col. [21] y Letord - Quemere y col. [22] un comportamiento diferente es

detectado. La misma situación se observa comparando las curvas de otros autores [55-57], donde promotores de turbulencia similares han sido usados. Así, los mismos promotores de turbulencia utilizados en diferentes equipos muestran distintos comportamientos, los cuales pueden ser atribuidos a las condiciones hidrodinámicas dentro de cada equipo, debido a las distintas configuraciones geométricas. Teniendo en cuenta las pequeñas relaciones de aspecto,  $h/W$ , y los valores similares de longitud, los distribuidores de flujo para el ingreso y egreso de electrolito pueden ser considerados como el factor geométrico predominante que produce efectos de entrada y salida.



**FiguraVI-14.** Factor de mejoramiento en función de la velocidad media y el número de Reynolds. (●): EPM1. (▲): EPM2. (▼): WPM. Segmentos: desviación estándar. Inserto: relación entre la caída de presión en el reactor con promotores de turbulencia respecto a aquella del reactor vacío en función del número de Reynolds. Espacio inter-electrodo: 2,2 mm. Las líneas llenas muestran el factor de mejoramiento de trabajos previos para promotores de turbulencia típicos. (1) Grilla SU [21]. (2) Grilla SU [22]. (3) Metal desplegado recubierto con pintura no conductora [22]. (4) seis tipos de mallas plásticas [56]. (5) Mallas plásticas en forma de diamante [55]. (6) Mallas plásticas en forma de diamante [57]. (7) Carbón vítreo reticulado [54].

De este modo modifican la hidrodinámica del reactor vacío y también distorsionan el desempeño de la transferencia de materia de los promotores de turbulencia.

Por ello, para la caracterización de la transferencia de masa de los promotores de turbulencia es necesario el uso de reactores con distribuidores de flujo bien diseñados que eviten la distorsión de los resultados por efectos de borde, los cuales son más significativos para los reactores pequeños utilizados en el laboratorio [51]. El inserto de la Figura VI-14 muestra la relación entre la caída de presión en el reactor con promotores de turbulencia y el mismo vacío en función del número de Reynolds. Se observa un muy buen rendimiento del promotor EPM2 debido al alto factor de mejoramiento (4 - 6), similar al de la grilla-SU que es reconocida como un muy buen promotor [22]. Adicionalmente, la caída de presión es tolerable.

## VI.8 Conclusiones

- ✓ Bajo condiciones de flujo laminar en desarrollo, los coeficientes de transferencia de materia pueden ser predichos mediante el uso de expresiones analíticas para los perfiles de velocidad cuando los distribuidores de flujo son apropiadamente diseñados. Es decir, ingreso de flujo uniforme.
- ✓ Bajo condiciones de flujo laminar en desarrollo, el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia con la ecuación convencional (VI.27) dará errores menores al 10 % para  $X^* > 1 \times 10^{-3}$ . Mientras que, el coeficiente global de transferencia de materia puede ser aproximado por la Ecuación (VI.28) cuando  $L/(d_h Re) > 5 \times 10^{-2}$ .
- ✓ Analizando los resultados teóricos y experimentales, puede observarse que la potencia en la funcionalidad  $Sh - Re_h$  no supera el valor  $1/2$ . El exponente en el número de Reynolds varía entre  $1/2$  y  $1/3$  para flujo laminar en desarrollo. Valores mayores indican un efecto del distribuidor de flujo en la hidrodinámica del reactor, tal como los resultados presentados por otros autores en régimen laminar con exponentes mayores a  $1/2$  que pueden atribuirse a expansiones y contracciones generadas por los distribuidores de flujo.

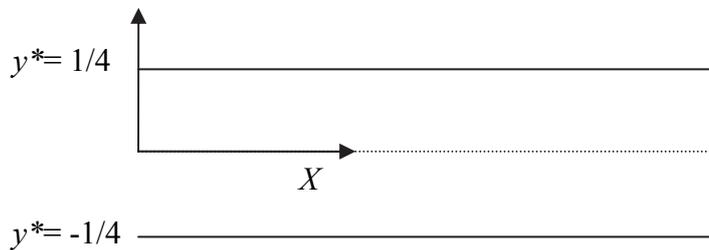
- ✓ Cuando datos experimentales de transferencia de materia en función de la posición axial son representados en una gráfica logarítmica, la pendiente a bajos valores de  $X^*$  es  $1/2$  y se aproxima a  $1/3$  para valores más grandes de  $X^*$ . La linealización de los datos experimentales dará una pendiente ubicada entre esos valores límites.
- ✓ El uso de ecuaciones analíticas implícitas, Ecuaciones (VI.41), (VI.46) y (VI.52), es una forma rápida, precisa y simple para el diseño, optimización y control de procesos de reactores electroquímicos de placas paralelas bajo condiciones de corriente límite, los cuales poseen una zona de flujo en desarrollo como es usual en la práctica industrial.
- ✓ La distribución de transferencia de materia es mucho más significativa cuando el equipo está vacío. En este caso, los coeficientes de transferencia de masa local cerca de la entrada son tres veces mayor a la media, aumentando ligeramente la relación a medida que  $L/(d_h Re)$  decrece. La utilización de promotores de turbulencia uniformiza la transferencia de masa a lo largo de los electrodos.
- ✓ En coordenadas doble-logarítmicas se encuentra un crecimiento prácticamente lineal del coeficiente de transferencia de masa con el caudal, para todos los promotores de turbulencia ensayados. Sin embargo, el aumento de las condiciones de transferencia de materia depende fuertemente del tipo de promotor.
- ✓ Mallas plásticas desplegadas con una estructura abierta, similar a EPM2, se vuelven atractivas como promotores de turbulencia debido al aumento y uniformidad de los coeficientes de transferencia de masa, asociado a pérdidas de carga moderadas a través del reactor. Estos resultados abren caminos para el mejoramiento del diseño y la predicción de condiciones de funcionamiento de reactores electroquímicos.

## VI.9 Apéndice VI-A

**Deducción de la ecuación de Han [40]**

Linealizando los términos no lineales de la Ecuación (VI.23), de la siguiente forma [41]:

$$V_x \frac{\partial V_x}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial y^*} = \frac{1}{\text{Re}} \mathcal{G}_{(X)}^2 V_x \quad (\text{VI.A.1})$$



**Figura VI-A1.** Diagrama esquemático con las variables involucradas.

Considerando que  $\text{Re} \gg 1$ ,  $\partial P / \partial x = -\Phi_{(X)} / \text{Re}$  y reemplazando (VI.A.1) en (VI.23):

$$\mathcal{G}_{(X)}^2 V_x - \Phi_{(X)} = \frac{d^2 V_x}{dy^{*2}} \quad (\text{VI.A.2})$$

La Ecuación (VI.A.2) es una ecuación diferencial ordinaria lineal de segundo orden, cuya solución es:

$$V_x = \frac{\Phi_{(X)}}{\mathcal{G}_{(X)}^2} + c_1 \cosh \left[ \mathcal{G}_{(X)} y^* \right] \quad (\text{VI.A.3})$$

Definiendo el sistema de referencia de la Figura VI-A1 y utilizando las siguientes condiciones de borde:

$$X = 0 \quad V_x = 1; V_y = 0 \quad (\text{VI.A.4})$$

$$y^* = 0 \quad \frac{\partial V_x}{\partial y^*} = 0; V_y = 0 \quad (\text{VI.A.5})$$

$$y^* = \pm 1/4 \quad V_x = 0; V_y = 0 \quad (\text{VI.A.6})$$

La CB (VI.A.4) es impuesta, e implica que a la entrada el perfil de velocidad es plano, la CB (VI.A.5) admite simetría, mientras que la CB (VI.A.6) supone adherencia del fluido a la pared.

Utilizando la Ecuación (VI.A.6) y (VI.A.3) se obtiene:

$$V_x = \frac{\Phi_{(X)}}{\mathcal{G}_{(X)}^2} \left\{ 1 - \frac{\cosh[\mathcal{G}_{(X)} y^*]}{\cosh[\mathcal{G}_{(X)}/4]} \right\} \quad (\text{VI.A.7})$$

Seguidamente la función  $\Phi_{(X)}$  es eliminada por utilización de la ecuación de continuidad (VI.9):

$$\int_{V_x|_{y^*=-1/4}}^{V_x|_{y^*=1/4}} \partial V_y = -\frac{\partial}{\partial X} \int_{-1/4}^{1/4} V_x \partial y^* \quad (\text{VI.A.8})$$

Por aplicación de la CB (VI.A.6), el lado izquierdo de (VI.A.8) es cero y por tanto la variación del lado derecho respecto de  $X$  es constante. Así, teniendo en cuenta (VI.A.4):

$$\int_{-1/4}^{1/4} V_x \partial y^* = \frac{1}{2} \quad (\text{VI.A.9})$$

Integrando (VI.A.7) e igualando con (VI.A.9):

$$V_x = \frac{\cosh[\mathcal{G}/4] - \cosh[\mathcal{G} y^*]}{\cosh[\mathcal{G}/4] - 4 \sinh[\mathcal{G}/4]/\mathcal{G}} \quad (\text{VI.A.10})$$

Realizando el siguiente cambio de variable:

$$y^* = Y - 1/4 \quad (\text{VI.A.11})$$

Se arriba a la Ecuación (VI.36).

La Ecuación (VI.A.10) da la funcionalidad de  $V_x$  con  $X$  e  $y^*$ , sólo que la variación respecto de  $X$  esta dada implícitamente por medio de  $\mathcal{G}$ , fue obtenida por Han [40] simplificando sus ecuaciones cuando la relación de aspecto es cero,  $h/W$ . Para obtener  $\mathcal{G}$ , Glasgow [41] propone, para la geometría cilíndrica, la integración de (VI.23). Pre-

viamente, se requiere la transformación de los términos no lineales de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} V_x \frac{\partial V_x}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial y^*} &= 2V_x \frac{\partial V_x}{\partial X} - V_x \frac{\partial V_x}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial y^*} \\ &= \frac{\partial (V_x^2)}{\partial X} + V_x \frac{\partial V_y}{\partial y^*} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial y^*} = \frac{\partial (V_x^2)}{\partial X} + \frac{\partial (V_x V_y)}{\partial y^*} \end{aligned} \quad (\text{VI.A.12})$$

$$\frac{\partial}{\partial X} \int_0^{1/4} (V_x^2) dy^* + \int_0^{1/4} \frac{\partial (V_x V_y)}{\partial y^*} dy^* = \frac{\Phi}{\text{Re}} \int_0^{1/4} dy^* + \frac{1}{\text{Re}} \int_0^{1/4} \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^{*2}} dy^* \quad (\text{VI.A.13})$$

Combinando (VI.A.1) y (VI.A.2), evaluando en  $y^* = 0$ , ya que  $\Phi$  no es función de  $y^*$ :

$$\frac{\Phi_{(X)}}{\text{Re}} = V_x \frac{\partial V_x}{\partial y^*} \Big|_{y^*=0} - \frac{1}{\text{Re}} \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^{*2}} \Big|_{y^*=0} \quad (\text{VI.A.14})$$

Reemplazando (VI.A.14) en (VI.A.13)

$$\frac{\partial}{\partial X} \left[ \int_0^{1/4} (V_x^2) dy^* - \frac{1}{2} V_x^2 \Big|_{y^*=0} \right] = \frac{1}{\text{Re}} \left( \frac{\partial V_x}{\partial y^*} \Big|_{y^*=1/4} - \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^{*2}} \Big|_{y^*=0} \right) \quad (\text{VI.A.15})$$

Definiendo:

$$\phi = \int_0^{1/4} (V_x^2) dy^* - \frac{1}{2} V_x^2 \Big|_{y^*=0} = \frac{1/8 + \text{sech}(\mathcal{G}/4)/4 - 3/2 \tanh(\mathcal{G}/4)/\mathcal{G}}{[1 - \tanh(\mathcal{G}/4)/(\mathcal{G}/4)]^2}$$

$$\zeta = \frac{\partial V_x}{\partial y^*} \Big|_{y^*=1/4} - \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^{*2}} \Big|_{y^*=0} = \mathcal{G}^2 \left[ \frac{\text{sech}(\mathcal{G}/4)/4 - \tanh(\mathcal{G}/4)/\mathcal{G}}{1 - \tanh(\mathcal{G}/4)/(\mathcal{G}/4)} \right]$$

Aplicando la regla de la cadena a (VI.A.15):

$$\frac{\partial \phi(\mathcal{G}_{(X)})}{\partial X} = \frac{\partial \phi}{\partial \mathcal{G}} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial X} = \frac{\zeta}{\text{Re}} \quad (\text{VI.A.16})$$

Integrando la Ecuación (VI.A.16), se obtiene la Ecuación (VI.38). Los límites de integración vienen dados de evaluar  $\mathcal{G}$  en la Ecuación (VI.A.10) cuando  $X = 0$ , obteniéndose (VI.39) y (VI.40).

## VI.10 Apéndice VI-B

### *Obtención del algoritmo computacional riguroso [45]*

Reordenando los términos no lineales (convectivos) de las Ecuaciones (VI.23) y (VI.24) de la siguiente forma:

$$\left( V_x \frac{\partial V_y}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial Y} \right) = \frac{\partial (V_x V_y)}{\partial X} + \frac{\partial (V_y^2)}{\partial Y} \quad (\text{VI.B.1})$$

$$\left( V_x \frac{\partial V_x}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial Y} \right) = \frac{\partial (V_x V_y)}{\partial Y} + \frac{\partial (V_x^2)}{\partial X} \quad (\text{VI.B.2})$$

Se utilizó una grilla staggered que consiste en desacoplar (colocarlos en diferentes posiciones) los nodos correspondientes a  $V_x$ ,  $V_y$  y  $P$  con el objetivo de evitar el problema generado de “tablero de ajedrez”, el cual provoca que al computar los gradientes de presión, posteriormente utilizados en el algoritmo de cálculo, se obtengan soluciones diferentes para los nodos pares e impares [58].

Las derivadas segundas son aproximadas por el estencil clásico de segundo orden mediante diferencias finitas.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \approx \frac{V_{i-1,j} - 2V_{i,j} + V_{i+1,j}}{\Delta X^2} + \frac{V_{i,j-1} - 2V_{i,j} + V_{i,j+1}}{\Delta Y^2} \quad (\text{VI.B.3})$$

La misma formula aplica para la presión,

Las derivadas primeras son dadas por la siguiente relación

$$\frac{\partial V}{\partial X} \approx \frac{V_{i+1,j} - V_{i-1,j}}{2h_x} \quad (\text{VI.B.4})$$

La Ecuación (VI.B.4) puede dar inestabilidades para grandes velocidades [59], para solucionar el inconveniente se utiliza la ventaja de la grilla staggered en donde las

derivadas se calculan en puntos intermedios correspondientes a la presión, como se indica en la Ecuación (VI.B.5).

$$\left. \frac{\partial V}{\partial X} \right|_{i+1/2,j} \simeq \frac{V_{i+1,j} - V_{i,j}}{\Delta X} \quad (\text{VI.B.5})$$

Se utiliza el siguiente algoritmo secuencial para resolver el sistema planteado [45]:

a) Los términos no lineales son tratados explícitamente, lo que permite la resolución sencilla de un sistema no lineal pero introduce un problema de estabilidad numérica.

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_x}{\partial T} = - \left( V_x \frac{\partial V_x}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial Y} \right) \Rightarrow \frac{V_x^* - V_x^n}{\Delta T} = - \frac{\partial \left[ (V_x^n)^2 \right]}{\partial X} - \frac{\partial (V_x^n V_y^n)}{\partial Y} = \\ - \frac{\partial \left[ (V_x^h)^2 - \gamma |V_x^h| V_x^{dh} \right]}{\partial X} - \frac{\partial (V_x^v V_y^h - \gamma |V_y^h| V_x^{dv})}{\partial Y} \end{aligned} \quad (\text{VI.B.6})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_y}{\partial T} = \left( V_x \frac{\partial V_y}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_y}{\partial Y} \right) = \frac{V_y^* - V_y^n}{\Delta T} = - \frac{\partial \left[ (V_y^n)^2 \right]}{\partial Y} - \frac{\partial (V_x^n V_y^n)}{\partial X} = \\ - \frac{\partial \left[ (V_y^v)^2 - \gamma |V_y^v| V_y^{dv} \right]}{\partial Y} - \frac{\partial (V_x^h V_y^v - \gamma |V_x^v| V_y^{dh})}{\partial X} \end{aligned} \quad (\text{VI.B.7})$$

Donde  $\gamma = \min \left[ 1, 2\Delta T \max \left( \max |U_{i,j}| / \Delta X, \max |V_{i,j}| / \Delta Y \right), 1 \right]$ , es un parámetro que convierte el esquema de diferencias centradas a upwinding para velocidades grandes o  $\Delta T$  grandes.

$$V_x^v = \frac{V_x^{i,j+1} + V_x^{i,j}}{2}; V_x^h = \frac{V_x^{i+1,j} + V_x^{i,j}}{2}; V_x^{dv} = \frac{V_x^{i,j+1} - V_x^{i,j}}{2}; V_x^{dh} = \frac{V_x^{i+1,j} - V_x^{i,j}}{2}$$

Se puede comprobar que para  $\gamma = 1$  se obtiene la solución upwind y para  $\gamma = 0$  la diferencia centrada. Asimismo, la expresión planteada funciona independientemente de la dirección del flujo.

b) Los términos lineales son tratados implícitamente, lo cual da mucha estabilidad pero hay que resolver dos sistemas lineales en cada tiempo.

$$\frac{\partial V_x}{\partial T} = \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial^2 V_x}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V_x}{\partial Y^2} \right] \Rightarrow V_x^{**} \left[ 1 - \frac{\Delta T}{\text{Re}} \left( \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right) \right] = V_x^* \quad (\text{VI.B.8})$$

$$\frac{\partial V_y}{\partial T} = \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial^2 V_y}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V_y}{\partial Y^2} \right] \Rightarrow V_y^{**} \left[ 1 - \frac{\Delta T}{\text{Re}} \left( \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right) \right] = V_y^* \quad (\text{VI.B.9})$$

c) Corrección del término de presión. Se realiza también implícitamente.

$$\frac{\partial V_x}{\partial T} = -\frac{\partial P}{\partial X} \Rightarrow V_x^{n+1} = V_x^{**} - \Delta T \frac{\partial (P^{n+1})}{\partial X} \quad (\text{VI.B.10}).$$

$$\frac{\partial V_y}{\partial T} = -\frac{\partial P}{\partial Y} \Rightarrow V_y^{n+1} = V_y^{**} - \Delta T \frac{\partial (P^{n+1})}{\partial Y} \quad (\text{VI.B.11})$$

Donde  $P^{n+1}$ , se obtiene al resolver la ecuación de Poisson para  $P$  siendo el término fuente la divergencia de la velocidad.

A tiempo 0 se conoce  $V_x^n$  y  $V_y^n$ . Se calcula explícitamente  $V_x^*$  y  $V_y^*$  con las Ecuaciones (VI.B.6) y (VI.B.7), posteriormente se calcula implícitamente  $V_x^{**}$  y  $V_y^{**}$  con las Ecuaciones (VI.B.8) y (VI.B.9), finalmente se corrige implícitamente por presión con las Ecuaciones (VI.B.10) y (VI.B.11).

Con el objetivo de obtener mayor precisión en el cálculo de la derivada de la velocidad normal al electrodo se utilizó la siguiente aproximación corrida de cuarto orden:

$$\left. \frac{\partial V_x}{\partial Y} \right|_{Y=0} = \frac{-25V_x(X, \Delta Y) + 48V_x(X, 2\Delta Y) - 36V_x(X, 3\Delta Y)}{12\Delta Y} + \frac{16V_x(X, 4\Delta Y) - 3V_x(X, 5\Delta Y)}{12\Delta Y} \quad (\text{VI.B.12})$$

La cual fue deducida utilizando los términos de error de segundo y tercer orden en la expansión de la serie de Taylor [60]. Las ecuaciones planteadas son resueltas con el programa computacional del Apéndice VI.11 C2.

## VI.11 Apéndice VI-C: Programas utilizados

### *VI.11 C.1 Obtención de los perfiles de velocidad y coeficientes de transferencia de materia teóricos mostrados en el capítulo*

```

-----
clc, clear all, close all
format long
t=logspace(-7,1,1000); %[linspace(1e-7,1e-6,1000) logspace(-6,-3,1000)
linspace(1e-3,1,1000) linspace(1,10,500)];
%% solucion Han
sol=ode23s(@SED,[0 100],250); beta=deval(sol,t);
vhan=(cosh(beta/4)-1)/(cosh(beta/4)-sinh(beta/4)/(beta/4));
VHAN=[1 1.0526 1.111 1.1421 1.1941 1.2842 1.3477 1.3825 1.4174 1.4308
1.4436 1.4556 1.4665 1.4763 1.4806 1.4845 1.4881];
XHAN=[0 4 21 35 69 159 260 338 448 529 567 644 733 845 910 983
1067]/100000;
%% obtengo longitud de entrada
X = fzero(@(x) (cosh(x)-1)/(cosh(x)-sinh(x)/(x)) - 1.485, 0.8);
%disp('long entrada Han: '), disp(X)
Q = quad(@fbeta,500,X);
%% Solucion de sparrow1
Xspa1=logspace(-7,log10(.0065),100); Xspa2=linspace(.0065,10,1000);
Xsparrow1=[Xspa1 Xspa2];
S=ode23s(@sparrow1,[0 0.1],1.0000001);
vspa1=deval(S,Xspa1); vspa2=1.5*ones(length(Xspa2),1); vsparrow1=[vspa1'; vspa2'];
dvdysparrow = 8/3*vspa1.^2./(vspa1-1); dvdysparrow2=
12*ones(length(Xspa2),1); dvdyspa=[dvdysparrow'; dvdysparrow2]';
%% Solucion sparrow2
[X, sparrow2, dvdy]= Sparrow2(t);
posicion=find(sparrow2 > 1.495); %X(posicion(1)) %t(posicion(1))
%% gráfica
figure,
plot(Xsparrow1,vsparrow1,'r',t,vhan,'m',X,sparrow2,XHAN,VHAN,'ob'),
grid, axis([0 0.015 1 1.5])
%% epsilon en Y=0
dvdyhan=beta.^2./(beta.*coth(beta/4)-4);
%xsparrow=linspace(Xsparrow1(end),0.015,100); %dvdysparrow1=ones(1,100);
dvdysparrow2=dvdy*4; T=Xsparrow1';
figure, plot(T,dvdyspa,'r',t,dvdyhan,'m',X,dvdysparrow2), grid,
axis([0 0.015 12 40])
%% coeficientes de transferencia de materia
%Sh/sc^1/3=reh^1/3*e^.5/(r(4/3)*9^1/3*int(e^.5)dx)^1/3
XX=[X(1:posicion(1)) t(posicion(1)+1:end)];
for j=2:length(T)
    integralsp1(j-1)=trapz(T(1:j),dvdyspa(1:j).^5);
end
for j=2:length(t)
    integral(j-1)=trapz(XX(1:j),dvdysparrow2(1:j).^5);
    integrall1(j-1)=trapz(t(1:j),dvdyhan(1:j).^5);
end

```

```

Ysp1=1/(gamma(4/3)*9^(1/3))*(dvdyspa(2:end).^5)/(integralsp1^(1/3));
;
Y1=1/(gamma(4/3)*9^(1/3))*(dvdysparrow2(2:end).^5)/(integral^(1/3));
;
Y11=1/(gamma(4/3)*9^(1/3))*(dvdyan(2:end).^5)/(integral1^(1/3));
%% correlaciones
Y2=1.23*(XX).^(-1/3);
Y3=0.333*(XX).^(-1/2);
figure, lo-
glog(T(2:end),Ysp1,'g',XX(2:end),Y1,'r',t(2:end),Y11,'m',XX(2:end),Y2(
2:end),'k',XX(2:end),Y3(2:end)),grid,axis([1e-5 1 1e0 2e2])
for j=2:length(XX)-1
    integral3(j-1)=trapz(XX(1:j),Y1(1:j))/XX(j);
    integral4(j-1)=trapz(t(1:j),Y11(1:j))/t(j);
end
figure, loglog(t(2:end-1),integral4,'m',XX(2:end-1),inte-
gral3(:),'r',XX(2:end),1.23*3/2*XX(2:end).^(-
1/3),'k',XX(2:end),.666*XX(2:end).^(-1/2)),grid,axis([7e-3 1 1e0
1e1])

```

-----función fbeta-----

```

function y = fbeta(x)
y=(1-tanh(x)./x)/(x.^2.*(sech(x)-tanh(x)./x)).*(((1.5*tanh(x))./x.^2
- sinh(x)./cosh(x).^2 + (1.5*(tanh(x).^2 - 1))./x)/(tanh(x)./x -
1).^2 + (2*(tanh(x)./x.^2 + (tanh(x).^2 - 1)/x).*(1./cosh(x) -
(1.5*tanh(x))./x + 0.5))./(tanh(x)./x - 1).^3);
end

```

-----función SED-----

```

function dbeta= SED(t,x)
b=x.^2.*(sech(x/4)/4-tanh(x/4)./x)/(1-4*tanh(x/4)./x);
A=((3*tanh(x/4))./(2*x.^2) - sinh(x/4)/(16*cosh(x/4).^2) +
(3*(tanh(x/4).^2/4 - 1/4))./(2*x))./((4*tanh(x/4))./x - 1).^2 +
(2*((4*tanh(x/4))./x.^2 + (4*(tanh(x/4).^2/4 -
1/4))./x).*(1./(4*cosh(x/4)) - (3*tanh(x/4))./(2*x) +
1/8))./((4*tanh(x/4))./x - 1).^3);
dbeta=b./A;
end

```

-----función sparrow1-----

```

function dbeta= sparrow1(t,x)
dbeta=(160/3)*x.^2./((x-1).*(9*x-7));
end

```

-----función Sparrow2-----

```

function [X,ww,dwdeta] = Sparrow2(x)
n=100; N=100; ETA=0:1/(N-1):1;
dwdeta=zeros(1,length(x));
alfa=zeros(1,n);
for i=1:n
    alfa(i) = fzero(@(x) sin(x)-cos(x)*x, pi*i+1);
    dwdeta=2*exp(-alfa(i)^2*x*16) + dwdeta;
end
dwdeta=(3+dwdeta);
w=zeros(N,length(x)); numera-
dor=zeros(N,length(x)); dwdeta2=zeros(N,length(x));
for j=1:N
    sumatoria=zeros(N,length(x)); sumdwdx=zeros(N,length(x)); sumdwe-
ta=zeros(N,length(x)); Y=zeros(n,length(x));
    eta=ETA(j);

```

```

    for i=1:n
        Y(i,:)=2/alfa(i)^2*(cos(alfa(i)*eta)/cos(alfa(i))-1)*exp(-
alfa(i)^2*x*16);
        sumatoria(j,:)= Y(i,:) + sumatoria(j,:);
        sumdwdx(j,:)= -2*(cos(alfa(i)*eta)/cos(alfa(i))-1)*exp(-
alfa(i)^2*x*16)+sumdwdx(j,:);
        sumdwdeta(j,:)=2/alfa(i)*sin(alfa(i)*eta)*exp(-
alfa(i)^2*x*16)/cos(alfa(i))+sumdwdeta(j,:);
    end
    w(j,:)=1.5*(1-eta^2)+sumatoria(j,:);
    numerador(j,:)=(2*w(j,:)-1.5*w(j,:).^2).*sumdwdx(j,:);
    dwdeta2(j,:)=(3*eta+sumdwdeta(j,:)).^2;
end
ww=w(1,:); %resultado en eta=0
intnumerador=zeros(1,length(x)); intdenominador1=zeros(1,length(x));
for k=1:length(x)
    intnumerador(k) = (trapz(ETA,numerador(:,k)));
    intdenominador1(k)= trapz(ETA,dwdeta2(:,k));
end
'intnumerador'
epsilon=intnumerador./(-dwdeta+intdenominador1);
%% obtengo el perfil modificado por epsilon %integracion numérica
X=zeros(1,length(x));
for i=2:length(x)
    X(i)=abs(trapz(x(1:i),epsilon(1:i)));
end
figure, plot(x,epsilon/80,x,X,'or'), grid, axis([0 .015 0 0.015])
end

```

---

### VI.11 C.2 Resolución numérica de N-S en un rectángulo.

```

function NavierStokes_2D
clc, clear all, close all
tic
matlabpool open
%-----
RE = [1400 900 500 250];% Número de Reynolds
longitud=length(RE);
parfor h=1:longitud
    Re=RE(h);
    ly = 1; % Espacio inter-electrodo
    dt = 1e-7*Re*ly; % paso de tiempo
    lx = 0.06*ly*Re; % Largo del electrodo
    nx = 1000; % Número de puntos en x
    ny = 250; % Número de puntos en y
%-----
    x = linspace(0,lx,nx+1); hx = lx/nx;
    y = linspace(0,ly,ny+1); hy = ly/ny;
%-----
    U = zeros(nx-1,ny); V = zeros(nx,ny-1); % Condicion inicial para vx y
vy
    % condiciones de borde
    uN = x*0; vN = avg(x)*0;
    uS = x*0; vS = avg(x)*0;
    uW = avg(y)*0+1; vW = y*0;
    uE = avg(y)*0; vE = y*0;

```

```

%-----
Ubc = dt/Re*([2*uS(2:end-1)' zeros(nx-1,ny-2) 2*uN(2:end-1)']/hx^2 +
[uW;zeros(nx-3,ny);uE]/hy^2);
Vbc = dt/Re*([vS' zeros(nx,ny-3) vN']/hx^2 + [2*vW(2:end-1);zeros(nx-
2,ny-1);2*vE(2:end-1)]/hy^2);
%% asigno tamaños
p=zeros(1,nx*ny); u=zeros(1,(nx-1)*ny); v=zeros(1,nx*(ny-1));
% factorizo las matrices
Lp = kron(speye(ny),K1(nx,hx,1,3))+kron(K1(ny,hy,1,1),speye(nx));
perp = symamd(Lp); Rp = chol(Lp(perp,perp)); Rpt = Rp';
Lu = speye((nx-1)*ny)+dt/Re*(kron(speye(ny),K1(nx-1,hx,2,1))+...
kron(K1(ny,hy,3,3),speye(nx-1)));
peru = symamd(Lu); Ru = chol(Lu(peru,peru)); Rut = Ru';
Lv = speye(nx*(ny-1))+dt/Re*(kron(speye(ny-1),K1(nx,hx,3,3))+...
kron(K1(ny-1,hy,2,2),speye(nx)));
perv = symamd(Lv); Rv = chol(Lv(perv,perv)); Rvt = Rv';
%% ciclo while de iteración para alcanzar EE
error=1; k=0; i=1;
while error > 1e-6
    k=k+1;
    Ucomp=U;
    % tratamiento de los términos no lineales
    gamma =
min(1.2*dt*max(max(max(abs(U)))/hx,max(max(abs(V)))/hy),1);
    Ue1 = [uW;U;uE]; Ue = [2*uS'-Ue1(:,1) Ue1 2*uN'-Ue1(:,end)];
    Ve1 = [vS' V vN']; Ve = [2*vW-Ve1(1,:);Ve1;2*vE-Ve1(end,:)];
    Ua = avg(Ue')'; Ud = diff(Ue')'/2;
    Va = avg(Ve); Vd = diff(Ve)/2;
    UVx = diff(Ua.*Va-gamma*abs(Ua).*Vd)/hx;
    UVy = diff((Ua.*Va-gamma*Ud.*abs(Va))')'/hy;
    Ua = avg(Ue(:,2:end-1)); Ud = diff(Ue(:,2:end-1))/2;
    Va = avg(Ve(2:end-1,:))'; Vd = diff(Ve(2:end-1,:))'/2;
    U2x = diff(Ua.^2-gamma*abs(Ua).*Ud)/hx;
    V2y = diff((Va.^2-gamma*abs(Va).*Vd)')'/hy;
    U = U-dt*(UVy(2:end-1,:)+U2x);
    V = V-dt*(UVx(:,2:end-1)+V2y);
% viscosidad implícita
    rhs = reshape(U+Ubc,[],1);
    u(peru) = Ru\(Rut\rhs(peru));
    U = reshape(u,nx-1,ny);
    rhs = reshape(V+Vbc,[],1);
    v(perv) = Rv\(Rvt\rhs(perv));
    V = reshape(v,nx,ny-1);
% corrección de presión
    rhs = reshape(diff([uW;U;uE])/hx+diff([vS' V vN']')'/hy,[],1);
    p(perp) = -Rp\(Rpt\rhs(perp));
    P = reshape(p,nx,ny);
    U = U-diff(P)/hx;
    V = V-diff(P)'/hy;
    uE = U(end,:);%
        if k == (i)/dt, fprintf('%6.1f ',i), fprintf('s'),
fprintf('\n'), i=i+1; end
    error=max(max(abs(U-Ucomp)));
end
disp(k*dt)
U = [uS' avg([uW;U;uE]')' uN'];
%disp(U(:,26))
Xasterisco=x/Re/4/ly;
%[X,Y]=meshgrid(Xasterisco,y); figure, surf(X,Y,U')
x=0:hy:ly; xx=0:hy:ly; y=6*(x/ly-x.^2/ly^2);

```

---

```

%figure, hold on, plot(xx,U(2,:), 'k'), plot(xx,U(7,:), 'c'),
plot(xx,U(15,:), 'g'), plot(xx,U(45,:), 'm'), plot(xx,U(end,:), 'or'),
plot(x,y), grid, hold off
dvdy = (-25*U(:,1)+48*U(:,2)-36*U(:,3)+16*U(:,4)- 3*U(:,5))/(hy*12);
%derivada de 4to orden en los bordes
yy=(hx:hx:lx)/Re/(4*ly);
%% comparacion

%% Escritura
Xf(:,h)= Xasterisco';
Ufin(:,h)= U(:,ny/2+1);
DVDYf(:,h)=dvdy;
end
matlabpool close

for i=1:longitud
    S1 = xlswrite('NS.xls', ('X', 'V', 'dvdy',), i)
    S2 = xlswrite('NS.xls', [Xf(:,i) Ufin(:,i) DVDYf(:,i)], i, 'A2') %
end
%figure, hold on, plot(yy,dvdy(2:end)), grid, hold off
toc
%=====
function B = avg(A,k)
if nargin<2, k = 1; end
if size(A,1)==1, A = A'; end
if k<2, B = (A(2:end,:)+A(1:end-1,:))/2; else B = avg(A,k-1); end
if size(A,2)==1, B = B'; end
%=====
function A = K1(n,h,a11,a22)
% a11: Neumann=1, Dirichlet=2, Dirichlet mid=3;
A = spdiags([-1 a11 0;ones(n-2,1)*[-1 2 -1];0 a22 -1],-1:1,n,n)'/h^2;
-----

```

## VI.12 Referencias bibliográficas

- [1] J.R. Selman, C.W. Tobias, Mass-Transfer Measurements by the Limiting-Current Technique, in: T.B. Drew, G.R. Cokelet, J.W. Hoopes, T. Vermeulen (eds.) *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, 1978, pp. 211-318.
- [2] S. Moldoveanu, G.S. Handler, J.L. Anderson, On convective mass transfer in laminar flow between two parallel electrodes in a rectangular channel, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **179** (1984) 119-30.
- [3] V. Edwards, J. Newman, Design of Thin - Gap Channel Flow Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **134** (1987) 1181-86.
- [4] M. Georgiadou, Modeling current density distribution in electrochemical systems, *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 4089-95.
- [5] R.T. Leah, N.P. Brandon, V. Vesovic, G.H. Kelsall, Numerical Modeling of the Mass Transport and Chemistry of a Simplified Membrane-Divided Chlor-Alkali Reactor, *Journal of The Electrochemical Society*, **147** (2000) 4173-83.
- [6] S. Rayman, R.E. White, Simulation of Reduction of Cr(VI) by Fe(II) Produced Electrochemically in a Parallel-Plate Electrochemical Reactor, *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (2009) E96-E104.
- [7] A. Palade de Iribarne, S.L. Marchiano, A.J. Arvia, Ionic mass transfer in channel electrodes under laminar flow, *Electrochimica Acta*, **15** (1970) 1827-36.
- [8] W.M. Taama, R.E. Plimley, K. Scott, Mass transfer rates in a DEM electrochemical cell, *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 543-48.
- [9] I. Roušar, J. Hostomský, V. Cezner, B. Štverák, Limiting Local Current Densities for Electrodes Located on the Walls of a Rectangular Channel with Laminar Flow; Asymptotic Solution and Experimental Verification, *Journal of The Electrochemical Society*, **118** (1971) 881-84.
- [10] D.J. Pickett, B.R. Stanmore, Ionic mass transfer in parallel plate electrochemical cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2** (1972) 151-56.
- [11] S. Mohanta, T.Z. Fahidy, Ionic mass transfer in open channel flow, *Electrochimica Acta*, **21** (1976) 143-47.
- [12] J. Legrand, P. Legentilhomme, S.F. Neto, H. Aouabed, Mass transfer in developing flows, *Electrochimica Acta*, **42** (1997) 805-11.

- [13] D.J. Pickett, K.L. Ong, The influence of hydrodynamic and mass transfer entrance effects on the operation of a parallel plate electrolytic cell, *Electrochimica Acta*, **19** (1974) 875-82.
- [14] J.B.C. Silva, R.M. Cotta, J.B. Aparecido, Analytical solutions to simultaneously developing laminar flow inside parallel-plate channels, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **35** (1992) 887-95.
- [15] L. Vázquez, A. Alvarez-Gallegos, F.Z. Sierra, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Simulation of velocity profiles in a laboratory electrolyser using computational fluid dynamics, *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 3437-45.
- [16] L. Vázquez, A. Alvarez-Gallegos, F.Z. Sierra, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Prediction of mass transport profiles in a laboratory filter-press electrolyser by computational fluid dynamics modelling, *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 3446-53.
- [17] D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial electrochemistry. 2nd edition*, Chapman & Hall, 1990.
- [18] F. Coeuret, *Elements de genie electrochimique*, Tec & Doc Lavoisier, Paris, 1984.
- [19] A. Storck, F. Coeuret, Mass and momentum transfer at a wall in the presence of turbulence promoters, *Electrochimica Acta*, **22** (1977) 1155-60.
- [20] A. Storck, D. Hutin, Mass transfer and pressure drop performance of turbulence promoters in electrochemical cells, *Electrochimica Acta*, **26** (1981) 127-37.
- [21] L. Carlsson, B. Sandegren, D. Simonsson, M. Rihovsky, Design And Performance Of A Modular, Multi - Purpose Electrochemical Reactor, *Journal of The Electrochemical Society*, **130** (1983) 342-46.
- [22] M.M. Letord - Quemere, F. Coeuret, J. Legrand, Mass Transfer at the Wall of a Thin Channel Containing an Expanded Turbulence Promoting Structure, *Journal of The Electrochemical Society*, **135** (1988) 3063-67.
- [23] T.R. Ralph, M.L. Hitchman, J.P. Millington, F.C. Walsh, Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters, *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 591-603.
- [24] C.F. Oduoza, A.A. Wragg, M.A. Patrick, The effects of a variety of wall obstructions on local mass transfer in a parallel plate electrochemical flow cell, *Chemical Engineering Journal*, **68** (1997) 145-55.
- [25] C.J. Brown, D. Pletcher, F.C. Walsh, J.K. Hammond, D. Robinson, Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser, *Journal of Applied Electrochemistry*, **22** (1992) 613-19.

- [26] M. Griffiths, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer (the FM01-LC reactor), *AIChE Journal*, **51** (2005) 682-87.
- [27] U. Landau, Determination of laminar and turbulent mass transport rates in flow cells by the limiting current technique, *AIChE Symposium Series*, **77** (1981) 75-87.
- [28] G. Zhang, C.E. Shaffer, C.-Y. Wang, C.D. Rahn, In-Situ Measurement of Current Distribution in a Li-Ion Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (2013) A610-A15.
- [29] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena, 2nd edition*, John Wiley & Son, New York, 2002.
- [30] J. Newman, K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems, 3rd edition*, Wiley-Interscience, 2004.
- [31] A. Acrivos, Solution of the laminar boundary layer energy equation at high Prandtl numbers, *Physics of Fluids*, **3** (1960) 657-58.
- [32] F. White, *Viscous Fluid Flow, 3rd edition*, Mc Graw-Hill, Boston, 2005.
- [33] D.J. Pickett, *Electrochemical Reactor Design, 2nd Edition*, Elsevier Science Ltd., 1979.
- [34] E.R.G. Eckert, R.M. Drake, *Heat and mass transfer, 2nd edition*, McGraw-Hill, New York, 1985.
- [35] V. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1962.
- [36] G. Wranglén, O. Nilsson, Mass transfer under forced laminar and turbulent convection at horizontal plane plate electrodes, *Electrochimica Acta*, **7** (1962) 121-37.
- [37] I. Roušar, K. Micka, A. Kimla, *Electrochemical Engineering II*, Elsevier Science Ltd., 1986.
- [38] M. Collins, W.R. Schowalter, Laminar flow in the inlet region of a straight channel, *Physics of Fluids*, **5** (1962) 1122-24.
- [39] I. Tosun, D. Uner, C. Ozgen, Critical Reynolds number for Newtonian flow in rectangular ducts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **27** (1988) 1955-57.
- [40] L.S. Han, Hydrodynamic Entrance Lengths for Incompressible Laminar Flow in Rectangular Ducts, *Journal of Applied Mechanics*, **27** (1960) 403-09.
- [41] L.A. Glasgow, *Transport Phenomena: An Introduction to Advanced Topics*, John Wiley & Sons Ltd, 2010.

- [42] E.M. Sparrow, U.S.N.A.C.f. Aeronautics, *Analysis of Laminar Forced-convection Heat Transfer in Entrance Region of Flat Rectangular Ducts*, National Advisory Committee for Aeronautics, 1955.
- [43] E.M. Sparrow, S.H. Lin, T.S. Lundgren, Flow development in the hydrodynamic entrance region of tubes and ducts, *Physics of Fluids*, **7** (1964) 338-47.
- [44] G. Strang, *Computational Science and Engineering*, Wellesley-Cambridge Press, 2007.
- [45] M. Griebel, T. Dornsheifer, T. Neunhoeffler, *Numerical Simulation in Fluid Dynamics: A Practical Introduction*, Society for Industrial and Applied Mathematics, 1998.
- [46] F. Goodridge, K. Scott, *Electrochemical process engineering: a guide to the design of electrolytic plant*, Plenum Press, 1995.
- [47] D.J. Pickett, M.S. Ali, Current distribution in a parallel plate electrochemical reactor influenced by flowrate and entrance shape, *Chemical Engineering Research Bulletin*, **7** (1985) 1-19.
- [48] W.R. Parrish, J. Newman, Current Distributions on Plane, Parallel Electrodes in Channel Flow, *Journal of The Electrochemical Society*, **117** (1970) 43-48.
- [49] J. Qi, R.F. Savinell, Mass transfer in a laminar-flow parallel plate electrolytic cell with simultaneous development of velocity and concentration boundary layers, *Journal of Applied Electrochemistry*, **20** (1990) 885-92.
- [50] O. Wein, K. Wichterle, Theory of segmented electrodiffusion probes: the effect of insulating insertions, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **54** (1989) 3198-212.
- [51] Á. Frías-Ferrer, J. González-García, V. Sáez, C.P. de León, F.C. Walsh, The effects of manifold flow on mass transport in electrochemical filter-press reactors, *AIChE Journal*, **54** (2008) 811-23.
- [52] A. Djati, M. Brahim, J. Legrand, B. Saidani, Entrance effect on mass transfer in a parallel plate electrochemical reactor, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31** (2001) 833-37.
- [53] L. Vázquez, A. Alvarez-Gallegos, F.Z. Sierra, C.P. León, F.C. Walsh, CFD evaluation of internal manifold effects on mass transport distribution in a laboratory filter-press flow cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, **43** (2013) 453-65.
- [54] D. Pletcher, I. Whyte, F.C. Walsh, J.P. Millington, Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams part I: Mass transport studies, *Journal of Applied Electrochemistry*, **21** (1991) 659-66.

- [55] O. Kuroda, S. Takahashi, M. Nomura, Characteristics of flow and mass transfer rate in an electro dialyzer compartment including spacer, *Desalination*, **46** (1983) 225-32.
- [56] C.J. Brown, D. Pletcher, F.C. Walsh, J.K. Hammond, D. Robinson, Studies of space-averaged mass transport in the FM01-LC laboratory electrolyser, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23** (1993) 38-43.
- [57] C. Rodrigues, V. Geraldes, M.N. de Pinho, V. Semião, Mass-transfer entrance effects in narrow rectangular channels with ribbed walls or mesh-type spacers, *Chemical Engineering Science*, **78** (2012) 38-45.
- [58] H.H.K. Versteeg, W. Malalasekera, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*, Pearson Education Limited, 2007.
- [59] S.V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Taylor & Francis, 1980.
- [60] D.R. Lynch, *Numerical Partial Differential Equations for Environmental Scientists and Engineers: A First Practical Course*, Springer, 2005.



# Capítulo VII

Flujo convergente



## VII.1 Introducción

Existen diferentes formas de mejorar los coeficientes de transferencia de materia en un reactor de placas paralelas. Una de ellas es incrementar la velocidad de fluido dentro del equipo. Sin embargo, esta estrategia aumenta la potencia de bombeo exponencialmente con la velocidad, mientras que la mejora introducida por los coeficientes de transferencia crece potencialmente con exponentes menores a  $1/2$  [1]. Otra similar es colocar obstáculos en el canal de flujo [2-4], o estructuras plásticas desplegadas. A este tipo de arreglo se lo denomina promotor de turbulencia. El aumento en la eficiencia de la transferencia depende de su forma geométrica y de su orientación con respecto a la dirección del flujo [5]. Adicionalmente, dependiendo de la cantidad y forma de los promotores se obtiene una uniformización de la distribución de corriente [6], un menor consumo energético específico [7], y un mayor rendimiento de corriente y menor consumo total de energía para un equipo asociado a un tanque de almacenaje [8]. Sin embargo, estos promotores aumentan la pérdida de carga en el reactor [9] y bloquean parte del electrodo [10], provocando que algunas zonas sean inactivas. Adicionalmente, pueden producir el efecto contrario al buscado en los casos de un mal diseño del equipo o de los distribuidores de flujo y de una inadecuada colocación de los promotores [11], ya que se generan canalizaciones preferenciales que pueden estar alejadas de la zona de reacción [12].

Otra opción para aumentar la producción de un equipo con electrodos bidimensionales consiste en aumentar la rugosidad del electrodo [13], esto produce un incremento del área específica y en consecuencia del coeficiente de transferencia de masa, aunque Sedahmed y Shemilt [14] han encontrado que el efecto de la rugosidad no es apreciable en régimen laminar.

Una tercer estrategia para incrementar los coeficientes de transferencia, es por medio de la inyección o electrogeneración de gases [15]. En este último caso, convección inducida por burbujas, ocurre la rotura de la capa límite que ocasiona un aumento

en el flujo del reactivo hacia el electrodo. Esta alternativa modifica la distribución de corriente [16, 17], posee como inconvenientes el aumento de la caída óhmica y la pérdida de uniformidad de potencial a lo largo de los electrodos [18]. Además, su combinación con el uso de promotores de turbulencia no mejora apreciablemente la transferencia, no siendo así con el uso de electrodos rugosos [19].

Finalmente, una última estrategia para mejorar la eficiencia del equipo consiste en el cambio de la geometría del mismo, tal como puede ocurrir a la entrada o salida de reactores electroquímicos debido a cambios bruscos en el área de flujo [20]. Igualmente, la utilización de canales corrugados mejora las características de transferencia de materia [21, 22]. Sin embargo, el cambio de geometría muchas veces trae como inconvenientes la poca practicidad constructiva, baja eficiencia en las zonas de flujo secundario y mayor caída de presión.

Canales convergentes y divergentes de sección transversal rectangular fueron propuestos para mejorar la transferencia de calor para flujo de gases [23, 24]. En el presente capítulo se muestran resultados teóricos y experimentales basados en esta última alternativa. Así, se analiza la reducción en la sección transversal dentro del reactor con el objetivo de acrecentar la velocidad del fluido y por ende disminuir el espesor de la capa límite, incrementando los coeficientes de transferencia de materia. Las principales ventajas de esta propuesta son la facilidad constructiva y la actividad total de los electrodos.

## VII.2 Modelo matemático simplificado

El perfil de concentración, de las especies minoritarias, dentro de un reactor electroquímico con electrodos de placas paralelas con reducción de la sección transversal, Figura III-6 del Capítulo III, en presencia de electrolito soporte esta dado por la siguiente ecuación:

$$u_x \frac{\partial c}{\partial x} + u_y \frac{\partial c}{\partial y} + u_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (\text{VII.1})$$

La Ecuación (VII.1) debe ser resuelta en forma simultánea con las ecuaciones de Navier-Stokes y continuidad. La solución numérica de este sistema muestra, como se verá posteriormente, que  $u_y$  en flujo convergente, en régimen laminar es despreciable frente a los otros términos. Luego, asumiendo que

$$u_y = 0 \quad (\text{VII.2})$$

y

$$\frac{\partial c}{\partial x} \gg \frac{\partial c}{\partial z}, \quad \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \gg \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{VII.3})$$

La Ecuación (VII.1) se simplifica a:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = u_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{VII.4})$$

Con las siguientes condiciones de contorno [25]:

$$x = 0 \quad c = c_{in} \text{ para } 0 < y < h \quad (\text{VII.5})$$

$$y = 0 \quad c = c_s \text{ constante para } x > 0 \quad (\text{VII.6})$$

Una última condición, no utilizada en la resolución del problema, es que la concentración se vuelve uniforme e igual a  $c_{in}$  en regiones alejadas del electrodo analizado. Para un reactor electroquímico con electrodos planos paralelos de ancho infinito y flujo laminar totalmente desarrollado la ecuación de Lévêque es:

$$u_x = \frac{12u_{media}}{d_h} y \quad (\text{VII.7})$$

La Ecuación (VII.7) se asume en principio válida para flujo convergente. Debido a los pequeños espacios inter-electrodos usualmente utilizados, el  $d_h$  no es considerado una función de la posición. Así, la velocidad media en flujo convergente está dada por:

$$u_{media}(x) = \frac{u_{media}(0)}{\left(1 - \lambda \frac{x}{L}\right)} \quad (\text{VII.8})$$

Donde, la relación de convergencia,  $\lambda$ , se define como:

$$\lambda = 1 - \frac{W(L)}{W(0)} = 1 - \varpi \quad (\text{VII.9})$$

Introduciendo las Ecuaciones (VII.7) y (VII.8) en (VII.4), es:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = \frac{12 u_{\text{media}}(0)}{D d_h (1 - \lambda x / L)} y \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{VII.10})$$

Igualmente, el coeficiente local de transferencia de materia,  $k_{m,x}$ , está dado por:

$$k_{m,x} = \frac{D}{(c_{\text{in}} - c_s)} \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=0} \quad (\text{VII.11})$$

Resolviendo la Ecuación (VII.10) sujeta a las condiciones de contorno dadas por las Ecuaciones (VII.5) y (VII.6) [Apéndice VII-A], e introduciendo el resultado en la Ecuación (VII.11), es:

$$\text{Sh}_x = 1,232 \left[ \text{Re}(0) \text{Sc} \frac{d_h}{x} \frac{1}{1 - \frac{\lambda x}{2L}} \right]^{1/3} \quad (\text{VII.12})$$

Donde el número de Sherwood local,  $\text{Sh}_x$ , el número de Reynolds evaluado a la entrada del reactor,  $\text{Re}(0)$ , y el número de Schmidt,  $\text{Sc}$ , están definidos por:

$$\text{Sh}_x = \frac{k_{m,x} d_h}{D} \quad (\text{VII.13})$$

$$\text{Re}(0) = \frac{u_{\text{medio}}(0) d_h}{\nu} \quad (\text{VII.14})$$

y

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D} \quad (\text{VII.15})$$

El número de Sherwood promedio,  $\text{Sh}$ , está dado por:

$$\text{Sh} = \frac{1}{A} \int_0^A \text{Sh}_x dA \quad (\text{VII.16})$$

Donde  $A$  es el área activa y está definida por la siguiente ecuación:

$$dA = W(x) dx = W(0) \left(1 - \lambda \frac{x}{L}\right) dx \quad (\text{VII.17})$$

Integrando ambos miembros, es:

$$A = W(0) L \left(1 - \frac{\lambda}{2}\right) \quad (\text{VII.18})$$

Introduciendo las Ecuaciones (VII.17) y (VII.18) en (VII.16):

$$\text{Sh} = \frac{1}{L(1-\lambda/2)} \int_0^L \text{Sh}_x \left(1 - \lambda x / L\right) dx \quad (\text{VII.19})$$

Combinando las Ecuaciones (VII.12) y (VII.19), es:

$$\text{Sh} = \frac{1,232 \left[ \text{Re}(0) \text{Sc} \frac{d_h}{L} \right]^{1/3}}{(1-\lambda/2)(\lambda/2)^{2/3}} \left\{ \int_0^{\lambda/2} \frac{d\mu}{[\mu(1-\mu)]^{1/3}} d\mu - 2 \int_0^{\lambda/2} \frac{\mu d\mu}{[\mu(1-\mu)]^{1/3}} \right\} \quad (\text{VII.20})$$

La función Beta incompleta,  $B_x(a, b)$ , se define como:

$$B_x(a, b) = \int_0^x t^{a-1} (1-t)^{b-1} dt \quad (\text{VII.21})$$

Teniendo en cuenta la Ecuación (VII.21), la Ecuación (VII.20) se reduce a la siguiente expresión:

$$\text{Sh} = 1,232 \left[ \text{Re}(0) \text{Sc} \frac{d_h}{L} \right]^{1/3} \Psi(\lambda) \quad (\text{VII.22})$$

Con

$$\Psi(\lambda) = \frac{B_{\lambda/2}(2/3, 2/3) - 2B_{\lambda/2}(5/3, 2/3)}{(1-\lambda/2)(\lambda/2)^{2/3}} \quad (\text{VII.23})$$

La Tabla VII-1 muestra valores de  $B_{\lambda/2}(2/3, 2/3)$ ,  $B_{\lambda/2}(5/3, 2/3)$  y  $\Psi$  para diferentes  $\lambda$ .

Igualmente, para valores bajos de  $\lambda$ , la Ecuación (VII.12) se aproxima a:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \text{Sh}_x = 1,232 \left[ \text{Re}(0) \text{Sc} \frac{d_h}{x} \right]^{1/3} \quad (\text{VII.24})$$

Mientras que a partir de la Ecuación (VII.19), es:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \text{Sh} = 1,85 \left[ \text{Re}(0) \text{Sc} \frac{d_h}{L} \right]^{1/3} \quad (\text{VII.25})$$

Las Ecuaciones (VII.24) y (VII.25) fueron previamente informadas por Pickett [25] para un reactor electroquímico de placas paralelas con electrodos muy anchos y flujo laminar totalmente desarrollado.

**Tabla VII-1.** Valores de  $B_{\lambda/2}(2/3, 2/3)$ ,  $B_{\lambda/2}(5/3, 2/3)$  y  $\Psi$  como una función de  $\lambda$ .

$\lambda$	$B_{\lambda/2}(2/3, 2/3)$	$B_{\lambda/2}(5/3, 2/3)$	$\Psi$
0,25	0,3816	0,0193	1,5680
0,50	0,6175	0,0631	1,6507
0,75	0,8269	0,1283	1,7547

### VII.3 Simulaciones numéricas

Se utilizó software de simulación fluidodinámica para calcular los perfiles de velocidad y concentración dentro del equipo. Los perfiles de velocidad dentro del reactor fueron calculados con la rutina iterativa SIMPLE [26, 27] en EE y flujo laminar, resolviendo numéricamente las ecuaciones de Navier-Stokes acopladas a la ecuación de continuidad. Se utilizó para ello el software libre OpenFOAM y se lo comparó con resultados obtenidos mediante el software comercial Fluent<sup>®</sup>, no encontrándose diferencias significativas entre ambos cálculos para las mismas mallas testeadas. El campo de concentraciones fue obtenido mediante la resolución de la Ecuación (VII.1), a partir de la rutina scalarTransportFoam de OpenFOAM, y los perfiles de velocidad obtenidos anteriormente. Introduciendo la pendiente de la concentración sobre el electrodo de interés

en la Ecuación (VII.11), se obtuvo la distribución de transferencia de materia a lo largo del electrodo con Octave<sup>®</sup>.

Al ingreso del reactor, se consideró que los gradientes de concentración y velocidad en la dirección  $x$  son cero con  $u_y = u_z = 0$  (se asumió que los perfiles de concentración y velocidad son uniformes) mientras que la presión es uniforme (gradiente cero). En la salida del equipo se consideró que los gradientes de concentración y la velocidad son cero [26] mientras que la presión es nula. En las superficies sólidas se consideró la condición de adherencia ( $u = 0$ ) siendo el gradiente de presión cero. La concentración fue impuesta constante e igual a cero en el electrodo de trabajo siendo sus gradientes nulos en las restantes paredes sólidas. Las tolerancias absolutas para el cálculo de los perfiles de velocidad, presión y concentración fueron  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-6}$  respectivamente. El factor de relajación fue 0,3 para la presión y 0,7 para la velocidad. La región computacional fue dividida en una malla estructurada de 160 por 85 por 75 celdas en las direcciones  $x$ - $y$ - $z$ , respectivamente. Un espaciado no uniforme fue empleado para el tamaño de la malla en la dirección  $y$ ,  $\Delta y$ , que fue gradualmente variada de acuerdo a una progresión geométrica con una relación entre el tamaño de la celda más alejada y la más cercana al electrodo de trabajo igual a 10. La celda más pequeña en la dirección  $y$  fue  $\Delta y = 6 \times 10^{-6}$  m y  $2 \times 10^{-5}$  m para  $d_h = 4$  mm y 8 mm, respectivamente. La calidad de la discretización se puso a prueba mediante la realización de cálculos adicionales para el caso de un reactor de placas paralelas con electrodos infinitamente anchos y flujo laminar desarrollado, donde una expresión analítica se puede conseguir para el número local de Sherwood [25]. Fue chequeada la independencia del número de Sherwood local con el tamaño de grilla. Se utilizaron seis diferentes geometrías (3 contracciones, 2 espacios inter-electrodo) y tres caudales en cada una que contemplaba el rango experimental ensayado en el presente capítulo.

## VII.4 Experimentos

Los experimentos fueron realizados en el reactor electroquímico CB-1 montado en el circuito de recirculación, Figura III-15, mostrado en el Capítulo III. Se utilizó la reducción de ferricianuro como reacción test. Las propiedades del electrolito están dadas en la Tabla III-7 del Capítulo III. El número de Sherwood local fue obtenido a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Sh}_x = \frac{I_{\text{lim}} d_h}{D v_e F A c_{\text{in}}} \quad (\text{VII.26})$$

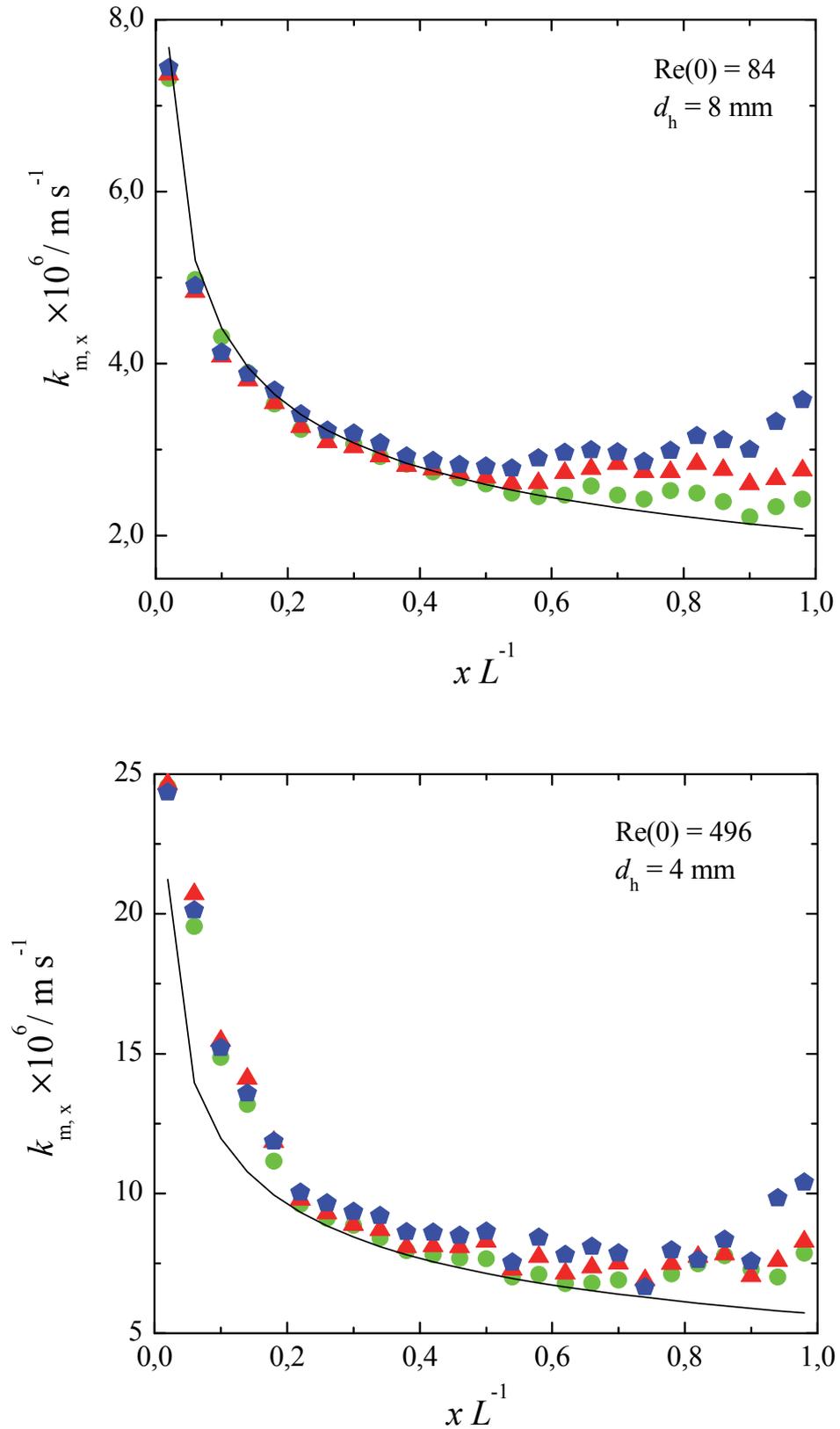
Donde  $I_{\text{lim}}$ , es la corriente límite de cada segmento y fue calculada como se indica en la secciones III.2.a.2 y III.4 del Capítulo III.  $A$ , es el área libre que dejó la junta de cada segmento y fue medida con calibre.

## VII.5 Resultados y discusión

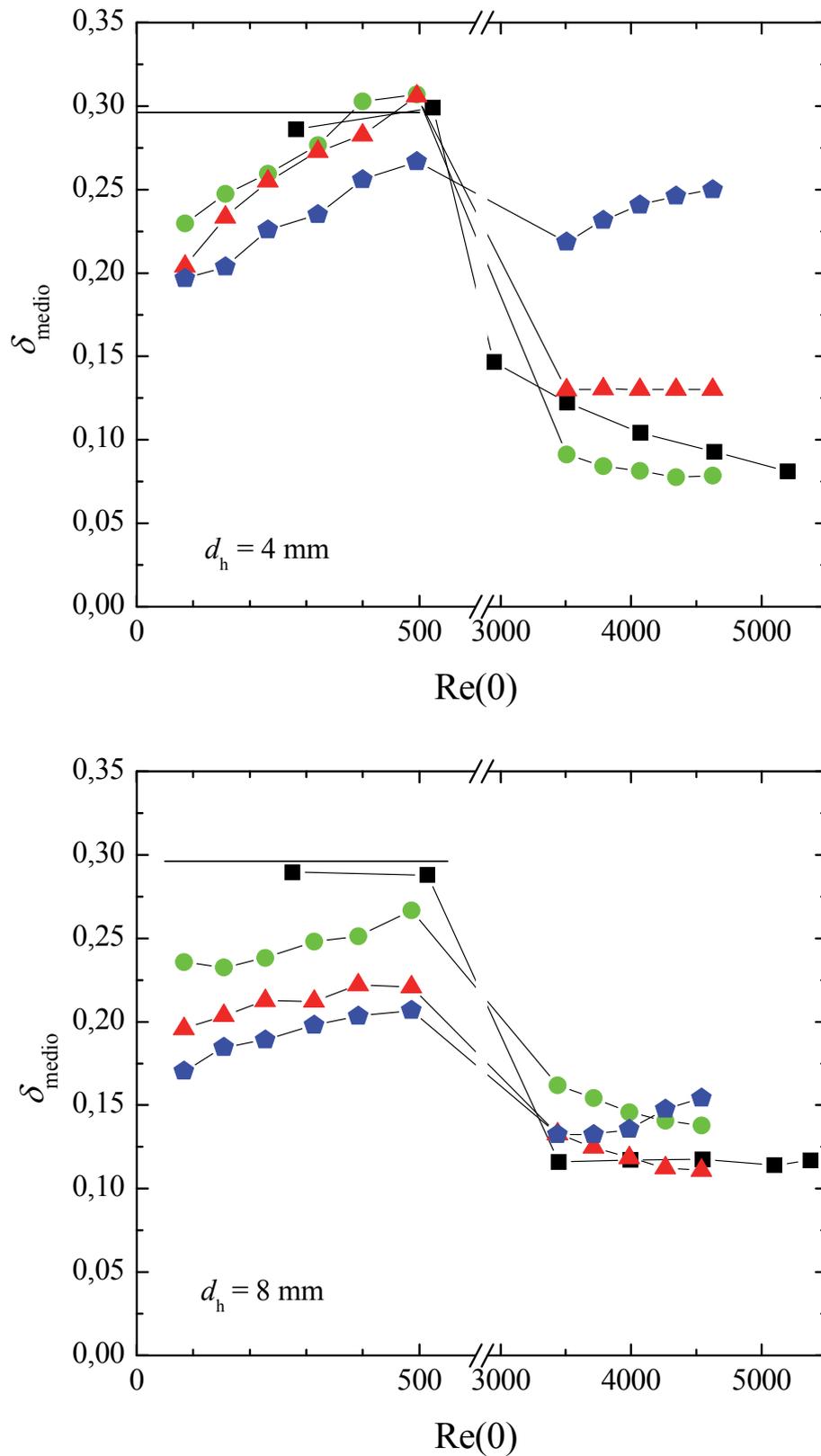
La Figura VII-1 muestra resultados típicos de los coeficientes de transferencia de materia en función de la posición axial para diferentes valores de relación de convergencia y números de Reynolds.

La línea continua representa el comportamiento teórico para un reactor electroquímico de placas paralelas con electrodos infinitamente anchos y flujo laminar totalmente desarrollado, Ecuación (VII.24). Se puede observar que el incremento en  $\lambda$  modifica al coeficiente de transferencia de materia principalmente en la región cercana a la salida del reactor, lo cual a su vez es dependiente del número de Reynolds. Así, un cambio en  $\lambda$  produce dos efectos en el desempeño de la transferencia de materia: (i) altera la uniformidad y (ii) modifica el coeficiente de transferencia de masa promedio.

Para analizar la uniformidad de la distribución, la Figura VII-2 informa la desviación relativa media,  $\delta_{\text{medio}}$ , de los datos experimentales, calculados como



**Figura VII-1.** Coeficientes locales de transferencia de materia experimentales en función de la posición axial para diferentes valores de  $\lambda$  y  $Re(0)$ . (●):  $\lambda = 0,25$ . (▲):  $\lambda = 0,5$ . (◆):  $\lambda = 0,75$ . Línea continua: comportamiento teórico de acuerdo a la Ec. (VII.24).



**Figura VII-2.** Desviación relativa media para la distribución de coeficientes de transferencia de materia en función del número de Reynolds evaluado al ingreso del reactor para diferentes valores de  $\lambda$ . (■):  $\lambda = 0$ . (●):  $\lambda = 0,25$ . (▲):  $\lambda = 0,50$ . (◆):  $\lambda = 0,75$ .

$$\delta_{\text{medio}} = \frac{1}{N} \sum_1^N \left| \frac{k_{m,x}}{k_{m,\text{medio}}} - 1 \right| \quad (\text{VII.27})$$

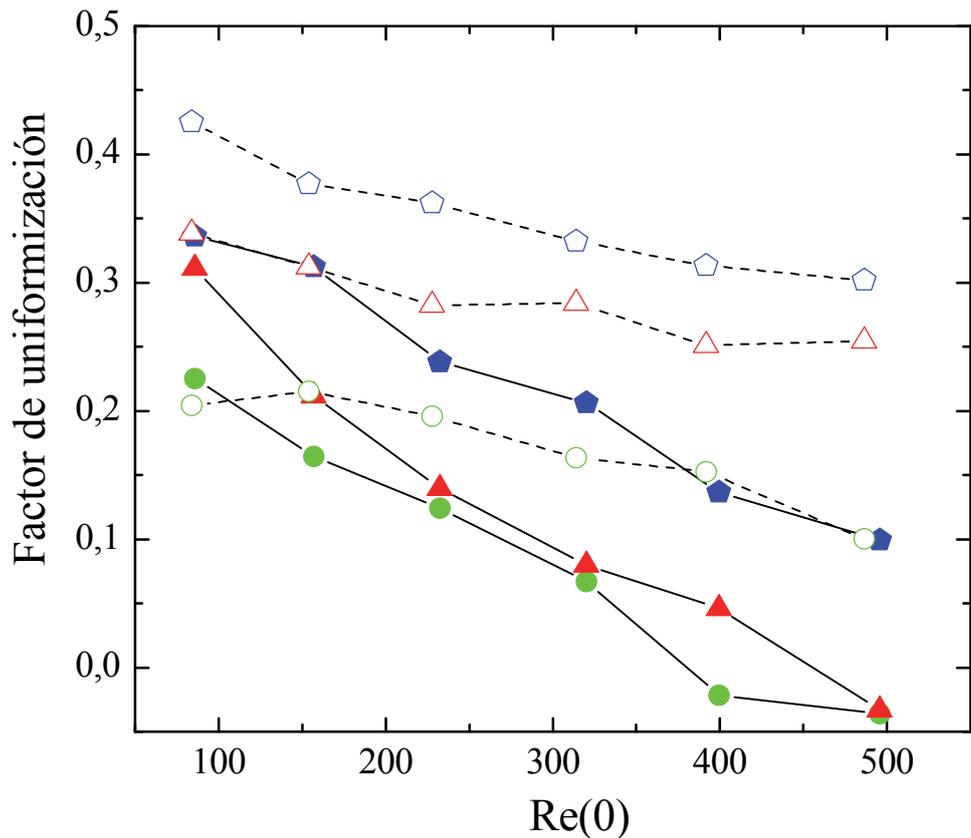
La distribución de coeficientes de transferencia de materia local es más uniforme a medida que  $\delta_{\text{medio}}$  decrece. Como línea llena se muestra la desviación relativa media para un reactor electroquímico de placas paralelas con electrodos muy anchos y flujo laminar totalmente desarrollado,  $(2/3)^3$ .

La Figura VII-2 muestra dos zonas bien definidas, la primera es para números de Reynolds menores que 500 donde todos los puntos dentro del reactor están bajo régimen laminar, independientemente del valor de  $\lambda$ . En esta región, el comportamiento para  $\lambda = 0$  es cercano a la predicción teórica y cuando  $\lambda$  crece, la transferencia de masa se vuelve más uniforme, menor  $\delta_{\text{medio}}$ . Este efecto es más pronunciado para altos valores de espacio inter-electrodo. La segunda región se detecta para números de Reynolds mayores a 3000, donde todos los puntos dentro del reactor están en régimen turbulento. En esta zona, no se observa mejoramiento de la uniformidad en los coeficientes de transferencia de masa con flujo convergente. Así, desde el punto de vista de la uniformidad en la transferencia de materia, el uso de canales convergentes es importante únicamente bajo régimen laminar.

La Figura VII-3 informa el factor de uniformidad, definido como:

$$\text{UF} = 1 - \frac{\delta_{\text{medio}}(\lambda)}{\delta_{\text{medio}}(\lambda = 0)} \quad (\text{VII.28})$$

De acuerdo a la Ecuación (VII.28), el factor de uniformidad varía entre 0, distribución no uniforme, hasta 1 donde la distribución de transferencia de materia es totalmente uniforme. La Figura VII-3 muestra que bajo régimen laminar se obtiene una distribución de transferencia de masa más uniforme a bajos números de Reynolds, altos  $\lambda$  y altos espacios inter-electrodo.



**Figura VII-3.** Factor de uniformidad para la distribución de coeficientes de transferencia de materia en función del número de Reynolds evaluado a la entrada del reactor para diferentes valores de  $\lambda$ . Símbolos llenos:  $d_h = 4$  mm. Símbolos vacíos:  $d_h = 8$  mm. (●) y (○):  $\lambda = 0,25$ . (▲) y (△):  $\lambda = 0,50$ . (◆) y (◇):  $\lambda = 0,75$ .

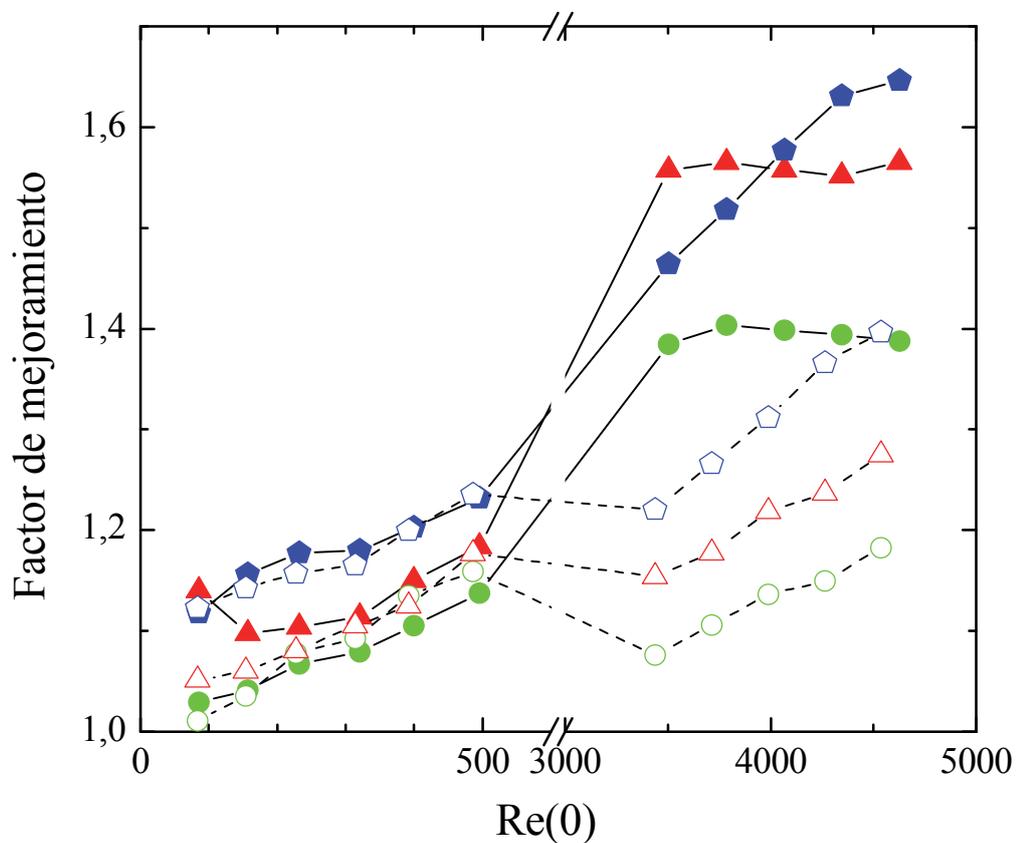
La Figura VII-4 muestra el efecto del número de Reynolds y  $\lambda$  en el factor de mejoramiento de la transferencia de masa (FM), calculado como:

$$FM = \frac{k_{m, \text{medio}}(\lambda)}{k_{m, \text{medio}}(\lambda = 0)} \quad (\text{VII.29})$$

Se puede observar que FM siempre crece con el aumento del número de Reynolds. Adicionalmente, FM crece cuando la sección de flujo es disminuida, lo que es más pronunciado en régimen turbulento. Por otra parte, el aumento en el espacio interelectrodo disminuye el FM, siendo remarcado en flujo turbulento.

Desde los datos experimentales informados en las Figuras VII-2 a VII-4 se puede concluir que en régimen turbulento la utilización de flujo convergente posee poca influencia en la uniformidad de los coeficientes de transferencia de masa.

Desde el punto de vista del aumento de la transferencia de materia una mejor performance puede ser obtenida con el uso de promotores de turbulencia, tal como lo mostrado en el capítulo anterior. Por esta razón, las subsiguientes discusiones estarán limitadas a flujo laminar.

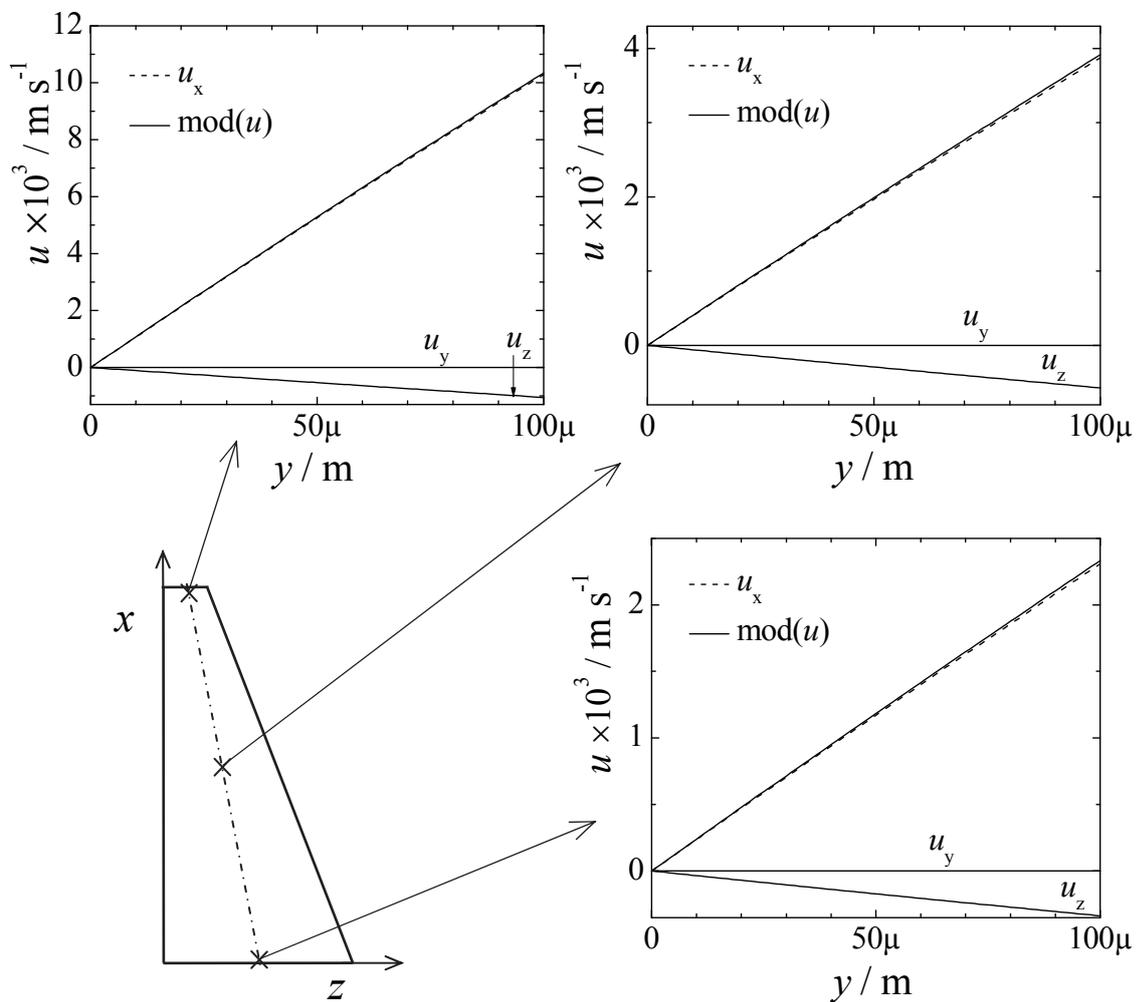


**Figura VII-4.** Factor de mejoramiento de la transferencia de materia en función del número de Reynolds evaluado a la entrada del reactor para diferentes valores de  $\lambda$ . Símbolos llenos:  $d_h = 4$  mm. Símbolos vacíos:  $d_h = 8$  mm. (●) y (○):  $\lambda = 0,25$ . (▲) y (△):  $\lambda = 0,50$ . (◆) y (◇):  $\lambda = 0,75$ .

La Figura VII-5 muestra, de acuerdo a los cálculos mediante CFD, los perfiles de velocidad a pequeñas distancias de la superficie del electrodo, dirección  $y$ , en tres

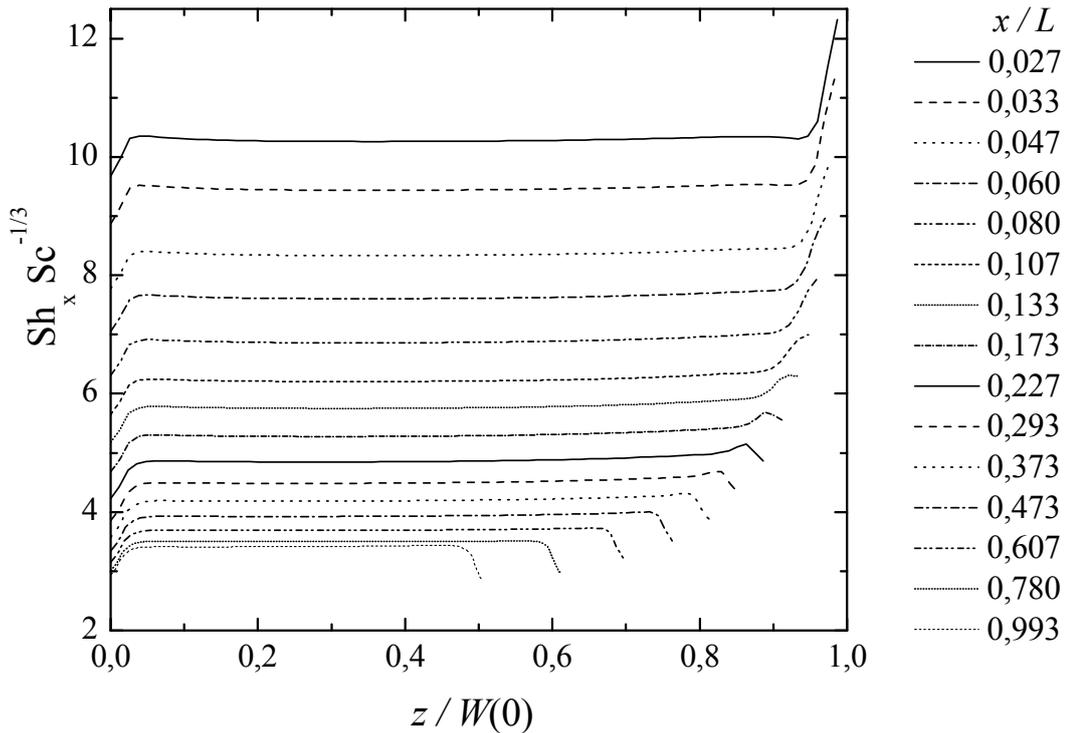
puntos a lo largo del electrodo. El módulo de la velocidad es también mostrado. Se puede ver que  $u_y$  es prácticamente cero en todos los puntos, lo que confirma la Ecuación (VII.2) y  $u_x$  se superpone al módulo.

Cabe aclarar que las simulaciones con CFD no muestran grandes variaciones del perfil de velocidad a lo ancho del electrodo, sólo en  $u_z$ , que aumenta levemente en valor absoluto a medida que  $z$  crece, satisfaciendo de esta forma la ecuación de continuidad respecto de la variación de  $u_x$  con  $x$ .



**Figura VII-5.** Módulo del vector de velocidad y perfiles de velocidad para  $u_x$ ,  $u_y$  y  $u_z$  en la dirección  $y$  en tres posiciones axiales calculadas mediante CFD.  $d_h = 8$  mm.  $\lambda = 0,75$ .  
 $W(0) = 0,1$  m.  $L = 0,25$  m.  $Re(0) = 92$ .

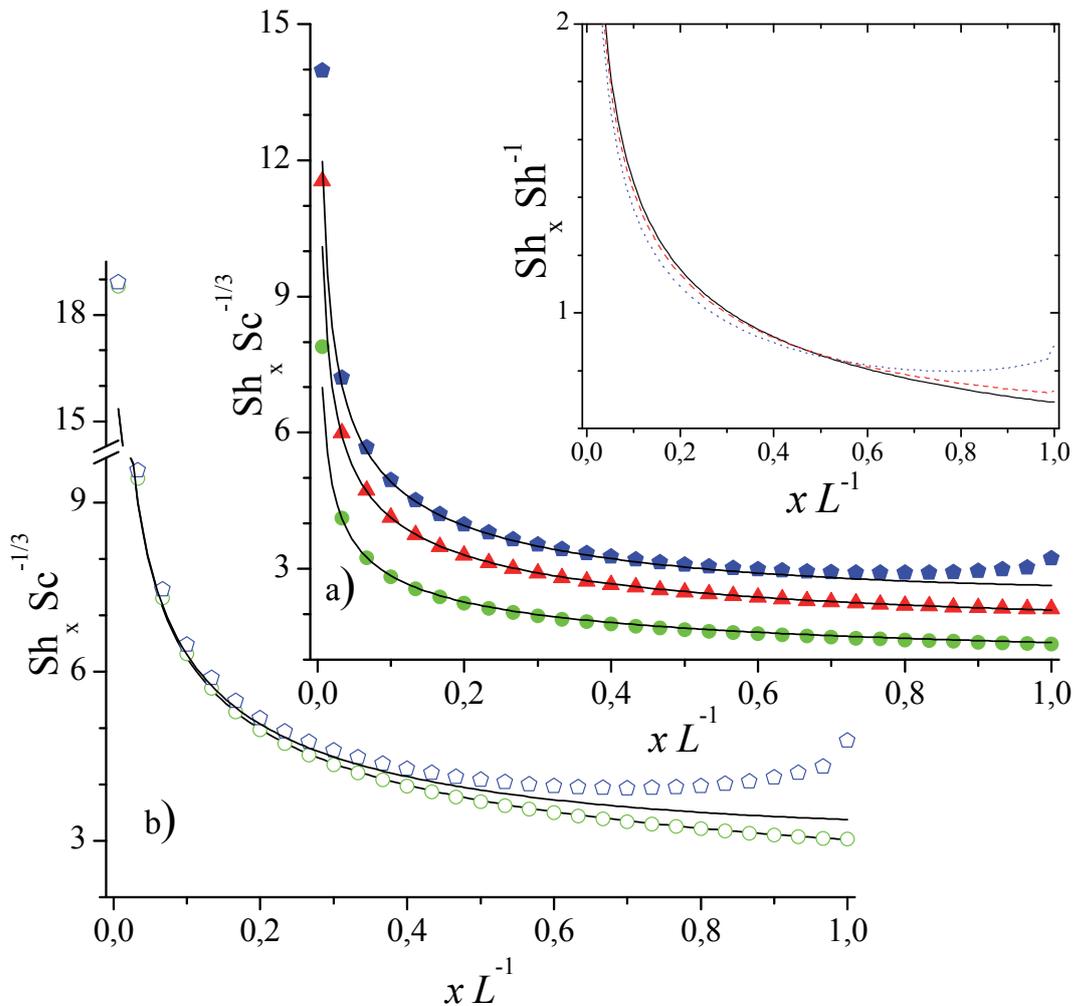
Los resultados numéricos revelan diferencias poco importantes para el número de Sherwood local a lo ancho del electrodo. Como se espera, las variaciones sólo se detectan en los bordes del electrodo, tal como se muestra en la Figura VII-6, que informa la variación del número de Sherwood local en el ancho del electrodo para diferentes posiciones axiales de acuerdo con los resultados obtenidos mediante CFD.



**Figura VII-6.** Variación del número de Sherwood local en el ancho del electrodo para diferentes posiciones axiales de acuerdo con los resultados obtenidos mediante CFD.  $d_h = 8$  mm.  $\lambda = 0,50$ .  $Re(0) = 403$ .

La Figura VII-7 informa valores teóricos del número de Sherwood local en función de la posición axial en el reactor para diferentes relaciones de convergencia, diámetro hidráulico y números de Reynolds. Los símbolos fueron obtenidos desde cálculos hechos con CFD y las líneas corresponden a la Ecuación (VII.12). Se puede ver que los resultados provenientes de la simulación numérica con CFD son muy cercanos a aquéllos provenientes de la Ecuación (VII.12). Sin embargo, una pequeña desviación entre ellos es detectada en la zona de salida para altos valores de relación de convergencia y

altos  $Re$ . Este efecto es más pronunciado cuando el diámetro hidráulico es aumentado. Además, los resultados numéricos muestran un mínimo en la distribución de transferencia de materia para altos valores de relación de convergencia, lo que no es predicho con la ecuación simplificada.



**Figura VII-7.** Comparación de los valores teóricos del número de Sherwood local en función de la posición axial dentro del reactor para diferentes valores de  $\lambda$  y  $Re(0)$ . Símbolos: comportamiento teórico de acuerdo a resultados CFD; Línea llena: Ecuación (VII.12). (a):  $d_h = 4$  mm. (●):  $\lambda = 0,25$ .  $Re(0) = 76$ . (▲):  $\lambda = 0,50$ .  $Re(0) = 229$ . (◆):  $\lambda = 0,75$ .  $Re(0) = 382$ . (b):  $d_h = 8$  mm. (○):  $\lambda = 0,25$ .  $Re(0) = 403$ . (◇):  $\lambda = 0,75$ .  $Re(0) = 403$ . Inserto: relación entre el número de Sherwood local y el valor medio de acuerdo a los cálculos CFD. Línea llena:  $\lambda = 0,25$ .  $Re(0) = 76$ . Línea de trazos:  $\lambda = 0,50$ .  $Re(0) = 229$ . Línea punteada:  $\lambda = 0,75$ .  $Re(0) = 382$ .

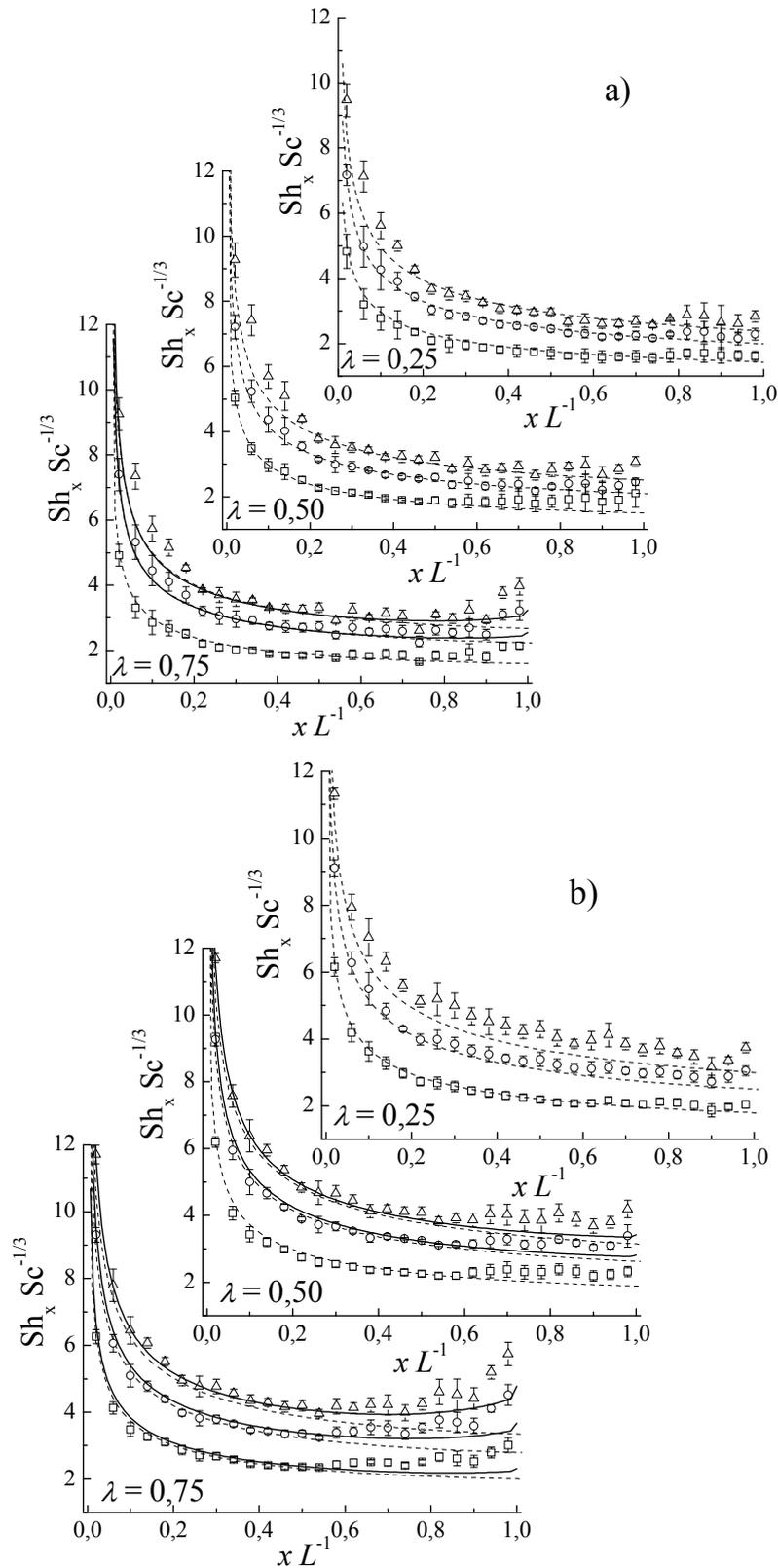
Desde la Figura VII-7 puede concluirse que en comparación con el procedimiento numérico, el modelo simplificado da resultados adecuados.

El inserto de la Figura VII-7 muestra la relación entre el número de Sherwood local y su valor medio en función de la posición axial de acuerdo con las simulaciones con CFD. La Figura VII-7 corrobora las conclusiones experimentales de que el aumento en la relación de convergencia vuelve más uniforme la distribución de transferencia de materia.

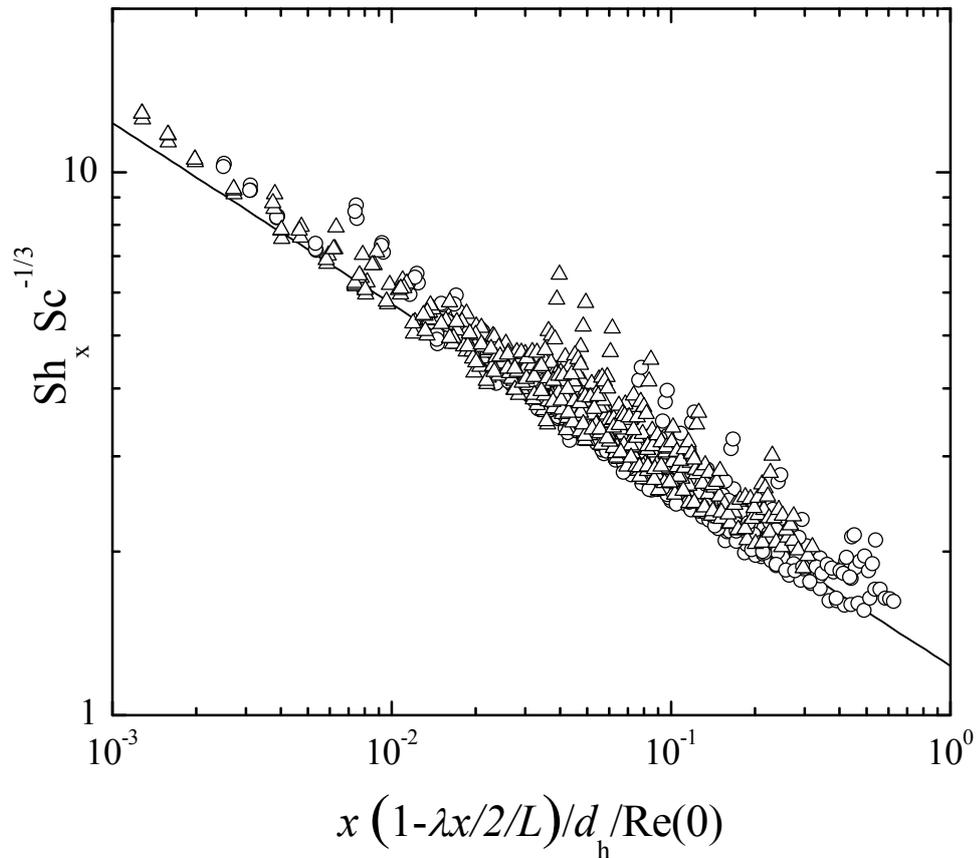
La Figura VII-8 muestra las distribuciones del número de Sherwood local para experimentos típicos llevados a cabo a diferentes números de Reynolds y relaciones de convergencia comparados con las ecuaciones teóricas según corresponda.

Las predicciones teóricas reproducen los resultados experimentales. Además se observa un mínimo cercano a la salida del equipo en aquellos casos en donde  $\lambda$  y  $Re$  son altos. Sin embargo, ese mínimo es poco pronunciado y presenta escasa influencia en el desempeño de transferencia de materia del reactor electroquímico.

La Figura VII-9 compara los resultados experimentales del comportamiento de la transferencia de materia respecto de la Ecuación (VII.12). En la figura se muestran 900 puntos, los que corresponden a todos los experimentos llevados a cabo con diferentes  $Re$ ,  $d_h$  y relaciones de convergencia. Puede observarse un acuerdo satisfactorio entre los datos experimentales y el valor teórico dado por la Ecuación (VII.12). Los puntos muestran una diferencia mayor con el modelo teórico en la zona cercana a la salida del equipo para los experimentos con mayor relación de convergencia.



**Figura VII-8.** Número de Sherwood local en función de la coordenada axial en el reactor para diferentes números de Reynolds y relaciones de convergencia. a):  $d_h = 4$  mm. (□):  $Re(0) = 86$ ; (○):  $Re(0) = 232$ ; (△):  $Re(0) = 399$ . b):  $d_h = 8$  mm. (□):  $Re(0) = 84$ ; (○):  $Re(0) = 228$ ; (△):  $Re(0) = 392$ . Segmentos verticales: desviación estándar. Líneas llenas: cálculo mediante CFD. Línea de trazos: comportamiento teórico de acuerdo a la Ec. (VII.12).



**Figura VII-9.** Comparación entre los resultados experimentales de transferencia de masa y el modelo teórico simplificado. Línea continua: Ecuación (VII.12). Símbolos: datos experimentales. (O):  $d_h = 4$  mm. ( $\Delta$ ):  $d_h = 8$  mm.

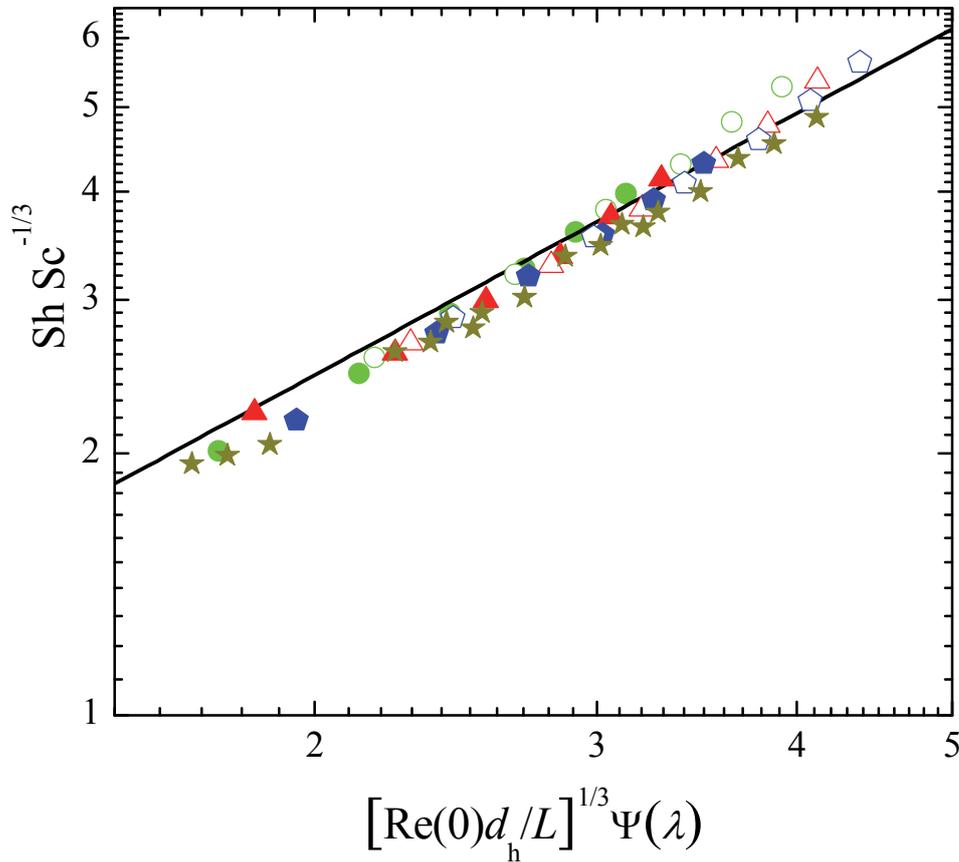
La Figura VII-10 informa el número de Sherwood promedio en función de una abscisa adimensional. Los símbolos ( $\star$ ) fueron obtenidos mediante cálculos CFD y la línea continua corresponde a la Ecuación (VII.19). Puede observarse una buena reproducción de ambos tratamientos teóricos con los resultados experimentales.

La caída de presión a través del reactor,  $\Delta P$ , fue obtenida a partir de:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{mes}} - 0.5 \rho [u_{\text{media}}^2(L) - u_{\text{media}}^2(0)] \quad (\text{VII.30})$$

donde  $\Delta P_{\text{mes}}$  fue la diferencia de presión leída en el manómetro y el factor de fricción,  $f$ , fue calculado como:

$$f = \frac{\Delta P}{4L} \times \frac{[d_h(0) + d_h(L)]/2}{\rho/2 \{ [u_{\text{media}}(0) + u_{\text{media}}(L)]/2 \}^2} \quad (\text{VII.31})$$

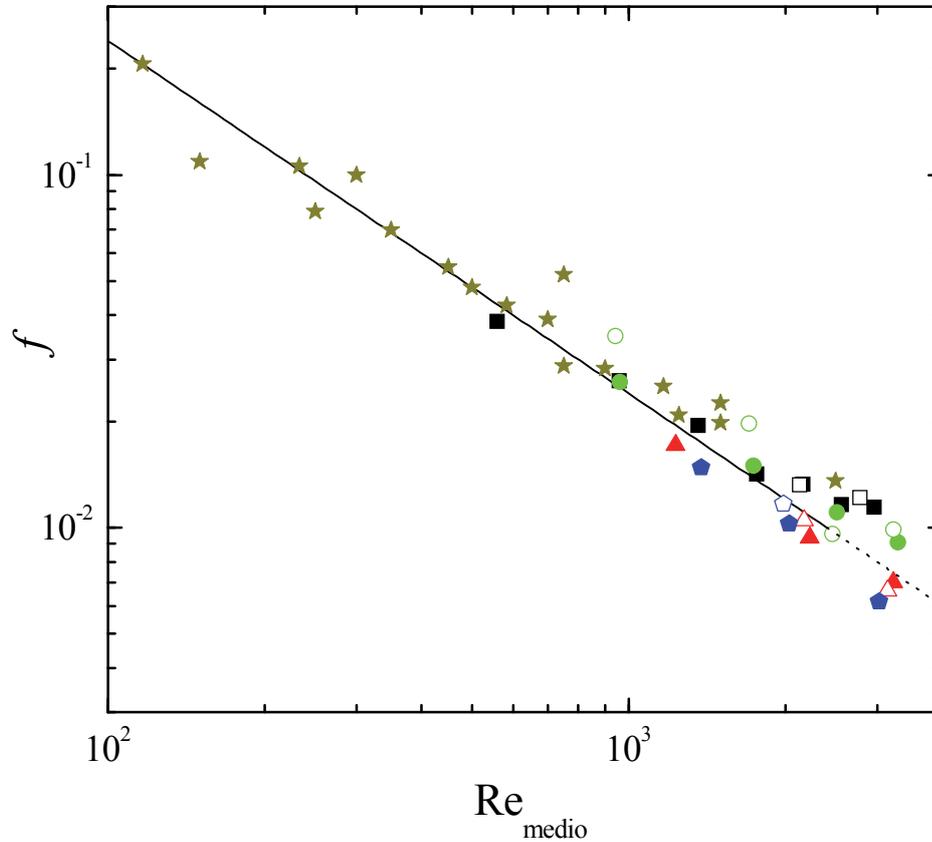


**Figura VII-10.** Comparación entre los resultados experimentales y los valores teóricos del número de Sherwood promedio. Símbolos llenos:  $d_h = 4$  mm. Símbolos vacíos:  $d_h = 8$  mm. (●) y (○):  $\lambda = 0,25$ . (▲) y (△):  $\lambda = 0,50$ . (◆) y (◇):  $\lambda = 0,75$ . (★): datos teóricos de acuerdo a CFD. Línea Continua: Ecuación (VII.19).

La Figura VII-11 muestra el factor de fricción en función del número de Reynolds medio,  $Re_{\text{medio}}$ , calculado con los valores medios de la velocidad y del diámetro hidráulico. Los símbolos (★) representan la caída de presión obtenida con cálculos CFD y posteriormente introducidas en la Ecuación (VII.31), mientras que la línea llena representa a la siguiente ecuación [28]:

$$f = \frac{24}{Re_{\text{medio}}} \quad (\text{VII.32})$$

Puede verse una predicción cercana entre los datos experimentales con ambos modelos teóricos.



**Figura VII-11.** Factores de fricción en función del número de Reynolds medio, Símbolos llenos: espacio inter-electrodo = 2 mm. Símbolos vacíos: espacio inter-electrodo = 4 mm. (■) y (□):  $\lambda = 0$ . (●) y (○):  $\lambda = 0,25$ . (▲) y (△):  $\lambda = 0,50$ . (◆) y (◇):  $\lambda = 0,75$ . (★): Comportamiento teórico de acuerdo a resultados CFD. Línea llena: Ec. (VII.32).

### VII.6 Conclusiones

- ✓ Bajo condiciones de flujo laminar, la utilización de canales convergentes incrementa la velocidad de transferencia de materia en un 5-20 %, adicionalmente vuelve más uniforme su distribución a lo largo de la longitud axial. Ambos efectos se incrementan cuando la relación de convergencia aumenta.
- ✓ Bajo condiciones de flujo turbulento, el empleo de canales convergentes aumenta la velocidad de transferencia de materia en un 10-60 %, siendo fuertemente dependiente

del espacio interelectrodo. Sin embargo, un pequeño efecto en el factor de uniformidad es observado.

- ✓ Los resultados experimentales en flujo laminar pueden ser predichos apropiadamente por CFD.
- ✓ Un modelo matemático simplificado fue desarrollado, el cual muestra un acuerdo apropiado con los resultados experimentales y con el modelo CFD para relaciones de convergencia de hasta 0,5. Se observan leves discrepancias en la salida del reactor para relaciones de convergencia de 0,75.
- ✓ Se encontró un comportamiento similar para predecir los coeficientes de transferencia de materia promedio experimentales con ambos modelos.
- ✓ Los datos experimentales del coeficiente de fricción fueron predichos satisfactoriamente con los modelos teóricos.
- ✓ El uso de canales convergentes de sección transversal rectangular, mejora el desempeño en la transferencia de masa de reactores electroquímicos sin alterar la superficie de reacción ni introducir dificultades constructivas. Adicionalmente, el concepto es aplicable a reactores electroquímicos existentes cambiando la forma de las juntas.

### VII.7 Apéndice VII-A: Método del factor integrante

Se busca una solución de la ecuación:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = \frac{12u_{\text{media}}(0)}{Dd_h(1-\lambda x/L)} y \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{VII.A.1})$$

Proponiendo una variable combinada de la siguiente forma:

$$\xi(x, y) = X(x)Y(y) \quad (\text{VII.A.2})$$

Mediante las derivaciones por regla de la cadena:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial x} &= \frac{\partial c}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{dc}{d\xi} YX', \\ \frac{\partial c}{\partial y} &= \frac{\partial c}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{dc}{d\xi} XY', \\ \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} &= \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} \left( \frac{\partial \xi}{\partial y} \right)^2 = \frac{dc}{d\xi} XY'' + \frac{d^2c}{d\xi^2} (XY')^2 \end{aligned} \quad (\text{VII.A.3})$$

Reemplazando las Ecuaciones (VII.A.3) en (VII.A.1), es:

$$\frac{d^2c}{d\xi^2} + \frac{\left[ XY'' - \frac{12u_{\text{media}}(0)}{Dd_h(1-\lambda x/L)} y YX' \right]}{(XY')^2} \frac{dc}{d\xi} = 0 \quad (\text{VII.A.4})$$

Se propone la siguiente relación arbitraria:

$$\frac{\left[ XY'' - \frac{12u_{\text{media}}(0)}{Dd_h(1-\lambda x/L)} y YX' \right]}{(XY')^2} = 3\xi^2 \quad (\text{VII.A.5})$$

Y se define:  $Y'' = 0 \Rightarrow Y' = \text{cte.} = 1 \Rightarrow Y = y$  (VII.A.6)

Reemplazando (VII.A.6) en (VII.A.5), es:

$$\frac{\left[ \frac{-12u_{\text{media}}(0)}{Dd_h(1-\lambda x/L)} y^2 X' \right]}{X^2} = 3\xi^2 = 3(Xy)^2 \quad (\text{VII.A.7})$$

Reordenando la Ecuación (VII.A.7) e integrando se obtiene:

$$\int \frac{dX}{X^4} = -\frac{Dd_h}{4u_{media}(0)} \int (1 - \lambda x / L) dx \quad (VII.A.8)$$

Por lo tanto:

$$X = \left[ \frac{4u_{media}(0)}{3Dd_h x(1 - xL / 2\lambda)} \right]^{1/3} \quad (VII.A.9)$$

Reemplazando (VII.A.9) y (VII.A.6) en (VII.A.2), es:

$$\xi = y \left[ \frac{4u_{media}(0)}{3Dd_h x(1 - xL / 2\lambda)} \right]^{1/3} \quad (VII.A.10)$$

La EDP y CB (VII.5) y (VII.6) se transforman en una EDO con las siguientes CB:

$$\frac{d^2c}{d\xi^2} + 3\xi^2 \frac{dc}{d\xi} = 0 \quad (VII.A.11)$$

$$\xi = 0 \quad c(0) = c_s \quad (VII.A.12)$$

$$\xi \rightarrow \infty \quad c(\infty) = c_{in} \quad (VII.A.13)$$

Resolviendo (VII.A.11) con las condiciones de borde (VII.A.12) y (VII.A.13), mediante el cambio de variable siguiente:

$$\frac{dc}{d\xi} = \theta \quad (VII.A.14)$$

Es, 
$$\frac{d\theta}{\theta} = -3\xi^2 d\xi \quad (VII.A.15)$$

Integrando (VII.A.15), resulta:

$$\frac{dc}{d\xi} = \theta = Ae^{-\xi^3} \quad (VII.A.16)$$

Para evaluar la constante A, se debe integrar (VII.A.16) de la siguiente forma:

$$\int_{c_s}^{c_{in}} dc = A \int_0^{\infty} e^{-\xi^3} d\xi \quad (\text{VII.A.17})$$

El término derecho de la Ecuación (VII.A.17) puede ser escrito como una función gamma.

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\alpha-1} dt \Rightarrow \quad t = \xi^3 \Rightarrow \quad d\xi = 1/3 t^{-2/3} dt \quad (\text{VII.A.18})$$

$$\int_0^{\infty} \exp(-\xi^3) d\xi = 1/3 \int_0^{\infty} e^{-t} t^{-2/3} dt = 1/3 \Gamma(1/3) = \Gamma(4/3) \quad (\text{VII.A.19})$$

Reemplazando (VII.A.19) en (VII.A.17) y luego en (VII.A.16), obtenemos:

$$\frac{dc}{d\xi} = \frac{c_{in} - c_s}{\Gamma(4/3)} e^{-\xi^3} \quad (\text{VII.A.20})$$

Introduciendo las Ecuación (VII.11) en (VII.13), y teniendo en cuenta (VII.A.3), se obtiene

$$\text{Sh}_x = \frac{d_h}{(c_{in} - c_s)} \frac{dc}{d\xi} \Big|_{\xi=0} \frac{\partial \xi}{\partial y} \Big|_{y=0} \quad (\text{VII.A.21})$$

Finalmente, reemplazando la derivada de (VII.A.10) y (VII.A.20) en (VII.A.21), es:

$$\text{Sh}_x = 1,232 \left[ \text{Re}(0) \text{Sc} \frac{d_h}{x} \frac{1}{1 - \frac{\lambda x}{2L}} \right]^{1/3} \quad (\text{VII.A.22})$$

La cual se corresponde con la Ecuación (VII.12).

**VII.8 Referencias bibliográficas**

- [1] M. Eisenberg, in: P. Delahay, C.W. Tobias (eds.) *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering Vol. 2: Electrochemical Engineering*, Interscience Publishers/Wiley & Sons, 1962.
- [2] M.M. Letord - Quemere, F. Coeuret, J. Legrand, Mass Transfer at the Wall of a Thin Channel Containing an Expanded Turbulence Promoting Structure, *Journal of The Electrochemical Society*, **135** (1988) 3063-67.
- [3] T.R. Ralph, M.L. Hitchman, J.P. Millington, F.C. Walsh, Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters, *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 591-603.
- [4] L. Carlsson, B. Sandegren, D. Simonsson, M. Rihovsky, Design And Performance Of A Modular, Multi - Purpose Electrochemical Reactor, *Journal of The Electrochemical Society*, **130** (1983) 342-46.
- [5] M. Venkatraman, J. Van Zee, Effect of a net on the limiting current distribution in a parallel plate electrochemical reactor. Part II: combined effects, *Journal of Applied Electrochemistry*, **39** (2009) 1437-42.
- [6] C.J. Brown, D. Pletcher, F.C. Walsh, J.K. Hammond, D. Robinson, Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser, *Journal of Applied Electrochemistry*, **22** (1992) 613-19.
- [7] D.S. Fischl, K.J. Hanson, R.H. Muller, C.W. Tobias, Mass transfer enhancement by small flow obstacles in electrochemical cells, *Chemical Engineering Communications*, **38** (1985) 191-207.
- [8] A. Storck, D. Hutin, Improvement of copper recovery in electrochemical reactors using turbulence promoters, *Electrochimica Acta*, **26** (1981) 117-25.
- [9] M. Griffiths, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer (the FM01-LC reactor), *AIChE Journal*, **51** (2005) 682-87.
- [10] M. Venkatraman, J. Van Zee, Effect of a net on the limiting current distribution in a parallel plate electrochemical reactor: part I. Individual effects, *Journal of Applied Electrochemistry*, **39** (2009) 1425-36.
- [11] Á. Frías-Ferrer, J. González-García, V. Sáez, C.P. de León, F.C. Walsh, The effects of manifold flow on mass transport in electrochemical filter-press reactors, *AIChE Journal*, **54** (2008) 811-23.

- [12] A.N. Colli, J.M. Bisang, Evaluation of the hydrodynamic behaviour of turbulence promoters in parallel plate electrochemical reactors by means of the dispersion model, *Electrochimica Acta*, **56** (2011) 7312-18.
- [13] I. Roušar, V. Cezner, Mass transfer coefficients and friction coefficients for rough electrodes, in: *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, 1986, pp. 83-93.
- [14] G.H. Sedahmed, L.W. Shemilt, Forced Convection Mass transfer at rough surfaces in annuli, *Letters in Heat and mass transfer*, **3** (1976) 499-512.
- [15] A. Shah, J. Jorne, Mass Transfer under Combined Gas Evolution and Forced Convection, *Journal of The Electrochemical Society*, **136** (1989) 153-58.
- [16] J.M. Bisang, Effect of mass transfer on the current distribution in monopolar and bipolar electrochemical reactors with a gas-evolving electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23** (1993) 966-74.
- [17] H.F.M. Gijssbers, L.J.J. Janssen, Distribution of mass transfer over a 0.5-m-tall hydrogen-evolving electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **19** (1989) 637-48.
- [18] F. Hine, K. Murakami, Bubble Effects on the Solution IR Drop in a Vertical Electrolyzer Under Free and Forced Convection, *Journal of The Electrochemical Society*, **127** (1980) 292-97.
- [19] D.J. Economou, R.C. Alkire, Two - Phase Mass Transfer in Channel Electrolyzers with Gas - Liquid Flow, *Journal of The Electrochemical Society*, **132** (1985) 601-08.
- [20] A.A. Wragg, D.J. Tagg, M.A. Patrick, Diffusion-controlled current distributions near cell entries and corners, *Journal of Applied Electrochemistry*, **10** (1980) 43-47.
- [21] S.D. Hwang, I.H. Jang, H.H. Cho, Experimental study on flow and local heat/mass transfer characteristics inside corrugated duct, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, **27** (2006) 21-32.
- [22] M. Gradeck, M. Lebouché, Wall shear measurements inside corrugated channels using the electrochemical technique, *Experiments in Fluids*, **24** (1998) 17-26.
- [23] C.-C. Su, H. Lin, Heat transfer and pressure drop characteristics of flow in convergent and divergent ducts, *International Journal of Energy Research*, **15** (1991) 581-91.
- [24] C.-C. Su, R.-H. Lin, Experimental studies on flow in convergent and divergent ducts of rectangular cross section, *International Journal of Energy Research*, **21** (1997) 77-86.
- [25] D.J. Pickett, *Electrochemical Reactor Design, 2nd Edition*, Elsevier Science Ltd., 1979.

- [26] H.H.K. Versteeg, W. Malalasekera, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*, Pearson Education Limited, 2007.
- [27] J.H. Ferziger, M. Perić, *Computational Methods for Fluid Dynamics*, Springer London, Limited, 2002.
- [28] F. White, *Viscous Fluid Flow, 3rd edition*, Mc Graw-Hill, Boston, 2005.

# Capítulo VIII

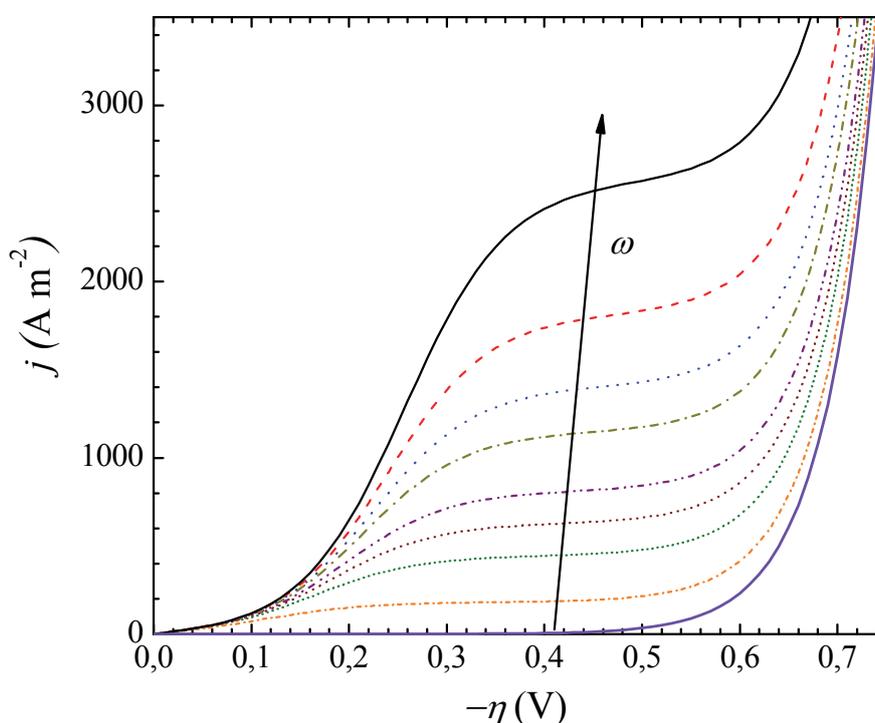
Entrada de fluido  
perpendicular al electrodo



## VIII.1 Introducción

### VIII.1.a Velocidad de reacción en sistemas electroquímicos.

La limitación por transferencia de materia es mucho más común en la cinética electroquímica que en cualquier otro campo de la ingeniería química, debido a que la velocidad de reacción por activación puede ser acelerada por medio del aumento de potencial aplicado.



**Figura VIII-1.** Densidad de corriente en función del potencial para diferentes velocidades angulares. Simulación computacional para el electrodo de disco rotatorio. Reacción principal con control mixto.

Por razones económicas, generalmente es ventajoso trabajar a altas velocidades de reacción y de ese modo lograr un mayor volumen de producción. Sin embargo, un rango fijo de sobrepotenciales puede generar mayor distribución de corriente para altas densidades de corriente. Por otro lado, una distribución de corriente uniforme cuando se trabaja con control por transferencia de materia, trae como ventaja una alta calidad en la producción a la mayor velocidad de reacción posible y mayor durabilidad del electrodo

en el caso de producción de sustancias orgánicas e inorgánicas. En celdas de combustible permite evitar pérdidas excesivas de potencial aumentando la eficiencia y durabilidad de la celda [1].

Desde el punto de vista de la distribución de corriente, la importancia de trabajar a bajos números de Reynolds, radica en que la ventana de potencial es mucho mayor para obtener distribución de corriente uniforme, como queda evidenciado en la Figura VIII-1. Adicionalmente, la circulación de electrolito es necesaria no sólo para aumentar la transferencia de materia en la celda, sino también para remover productos indeseables, como los gases que en caso contrario incrementarían la caída de potencial óhmico.

### ***VIII.1.b Coeficientes de transferencia de materia no uniformes en un reactor electroquímico de placas paralelas***

Los sistemas de convección forzada, como los reactores electroquímicos de placas paralelas o ánuos, exhiben transferencia de materia no uniforme debido a: i) la velocidad de transferencia infinita en la entrada, donde la solución de partida es puesta en contacto con el electrodo y ii) una disminución de la velocidad de reacción con la posición axial como consecuencia de un crecimiento de la capa límite a lo largo del equipo. Para solucionar el inconveniente presentado en ambos puntos, en el Capítulo VI se ha propuesto la utilización de promotores de turbulencia. Respecto al punto ii), en el Capítulo VII se ha planteado el uso de un canal convergente como alternativa adicional al empleo de promotores de turbulencia.

Una distribución de corriente no uniforme trae aparejado productos indeseados mediante la aparición de reacciones secundarias y descomposición de solvente, disminuyendo el rendimiento de la celda. Adicionalmente, en el caso de la deposición de metales puede conducir al agotamiento de los iones metálicos cerca de la superficie del electrodo, condición que a menudo presenta depósitos de mala calidad, provoca cambio de morfología, espesor, crecimiento dendrítico con posibilidades de cortocircuito y variación de composición en deposición de aleaciones [2]. En la electro-síntesis orgánica

afecta la uniformidad de los productos. En las baterías de flujo afecta el tiempo de funcionamiento en carga y descarga [3]. Mientras que en baterías de ion litio provoca la utilización no uniforme de los materiales activos, la reducción de la densidad de energía, y la degradación de la celda [4]. Así, mantener una densidad de corriente uniforme es de extrema importancia en los procesos industriales.

La distribución de corriente primaria sobre el electrodo de interés en el caso de que el electrolito se alimente paralelamente al electrodo de trabajo, como se observa en la Figura VIII-2, viene dada por la siguiente expresión analítica [5]:

$$\frac{j}{j_{\text{medio}}} = \frac{\Omega \cosh \Omega / K(\tanh^2 \Omega)}{\sqrt{\sinh^2 \Omega - \sinh^2(2X-1)\Omega}} \quad (\text{VIII.1})$$

Donde  $X = x/L$ ,  $\Omega = \pi L/2h$ , y  $K$  es la integral elíptica completa de primera clase definida por la Ecuación (VIII.2).

$$K(m) = \int_0^1 \frac{da}{\sqrt{(1-a^2)(1-m^2a^2)}} \quad (\text{VIII.2})$$

La cual puede ser aproximada por la Ecuación (VIII.3) [6].

$$K(x) = \ln(2) + x \quad (\text{VIII.3})$$

Con errores menores al 0,18 % para  $x > \pi$ .

El caso límite cuando  $L/h \rightarrow \infty$  para la distribución primaria está dado por la Ecuación (VIII.4) [7].

$$\frac{j}{j_{\text{medio}}} = \frac{1}{\pi} (X - X^2)^{-1/2} \quad (\text{VIII.4})$$

La distribución de corriente secundaria para esta configuración fue estudiada por Wagner [8], encontrándose que la misma es siempre menos marcada que la primaria.

La distribución de corriente cuando existe control por transferencia de materia en el caso de flujo totalmente desarrollado, viene dado por la siguiente ecuación [7]:

$$\frac{j}{j_{\text{medio}}} = \frac{2}{3}(X)^{-1/3} \quad (\text{VIII.5})$$

Parrish y Newman han resuelto el problema para un electrodo plano cuando la velocidad de reacción está por debajo de la corriente límite [7] y el problema de distribución de corriente terciaria para el sistema planteado [5], encuentran que todas las soluciones intermedias, serán menos marcadas que la distribución primaria y la de control por transferencia de materia. Asimismo, si la cinética es tenida en cuenta y las densidades de corriente son altas, la solución no varía apreciablemente de la distribución primaria [9].

Mientras que si el fluido comienza a desarrollarse al inicio del electrodo la expresión viene dada por [10]:

$$\frac{j}{j_{\text{medio}}} = \frac{d_h}{L} \frac{\Xi(X)}{\int_0^{L/d_h} \Xi(X) dX} \quad (\text{VIII.6})$$

Siendo:

$$\Xi(X) = \frac{V_{\text{max}}/\sqrt{V_{\text{max}}-1}}{\left(\int_0^{X^*} V_{\text{max}}/\sqrt{V_{\text{max}}-1} dX^*\right)^{1/3}}; X^* = \frac{3}{160} \int_0^{X^*} \frac{(V_{\text{max}}-1)(9V_{\text{max}}-7)}{V_{\text{max}}^2} dV_{\text{max}}; X^* = \frac{x}{d_h \text{Re}}$$

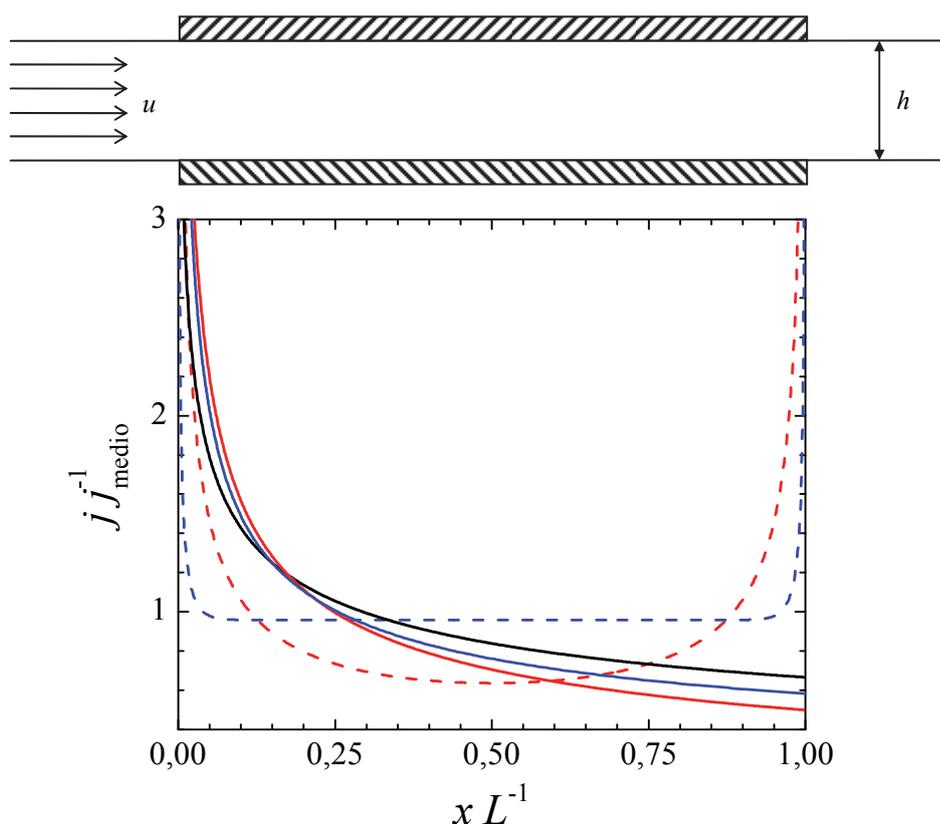
La condición límite en control por transferencia de masa, para  $X^* \rightarrow 0$ , se obtiene para flujo en desarrollo mediante la teoría de la capa límite:

$$\frac{j}{j_{\text{medio}}} = \frac{1}{2}(X)^{-1/2} \quad (\text{VIII.7})$$

Aunque, diseños de distribuidores de flujo en forma inapropiada pueden dar distribuciones de corriente aún más marcadas [10].

La Figura VIII-2 muestra la comparación entre todos los modelos hasta acá presentados. Las curvas rojas representan el comportamiento límite cuando la relación  $L/h$  es cero, siendo este el caso con mayor distribución de corriente posible. Las curvas azu-

les muestran la distribución de corriente primaria (línea punteada) y en control por transferencia de materia (línea llena) para un equipo con relación de aspecto,  $L/h = 5$  y  $Re = 385$ , según Ecuación (VIII.6). Menores relaciones carecen de importancia industrial y escala piloto en un reactor de placas paralelas. Finalmente la curva negra representa el caso en donde existe un perfil desarrollado laminar y la reacción está controlada por transferencia de materia, Ecuación (VIII.5).



**Figura VIII-2.** Distribuciones de corriente en un reactor electroquímico de placas paralelas. Curvas llenas: limitada por TM. Curvas punteadas: DCP.

### VIII.1.c Desviación relativa media como medida de uniformidad

Definiendo  $\delta_{\text{medio}}$  mediante la Ecuación (VIII.8):

$$\delta_{\text{medio}} = \int_0^1 \left| \frac{j_x}{j_{\text{medio}}} - 1 \right| dx \quad (\text{VIII.8})$$

Y combinando (VIII.8), con (VIII.5), (VIII.7) y (VIII.4), es:

$$\delta_{\text{medio}}^{\text{TM}} = \int_0^1 \left| \frac{2}{3} (X)^{-1/3} - 1 \right| dX = 0,2963 \quad (\text{VIII.9})$$

$$\delta_{\text{medio}}^{\text{TM}} = \int_0^1 \left| \frac{1}{2} (X)^{-1/2} - 1 \right| dX = \frac{1}{2} \quad (\text{VIII.10})$$

$$\delta_{\text{medio}}^{\text{DCP}} = \int_0^1 \left| \frac{1}{\pi} (X - X^2)^{-1/2} - 1 \right| dX = 0,4210 \quad (\text{VIII.11})$$

$$\delta_{\text{medio}}^{\text{DCP}} = \int_0^1 \left| \frac{\cosh \varepsilon}{\sqrt{\sinh^2 \varepsilon - \sinh^2 [(2X - 1)\varepsilon]}} - 1 \right| dX = 0 \quad (\text{VIII.12})$$

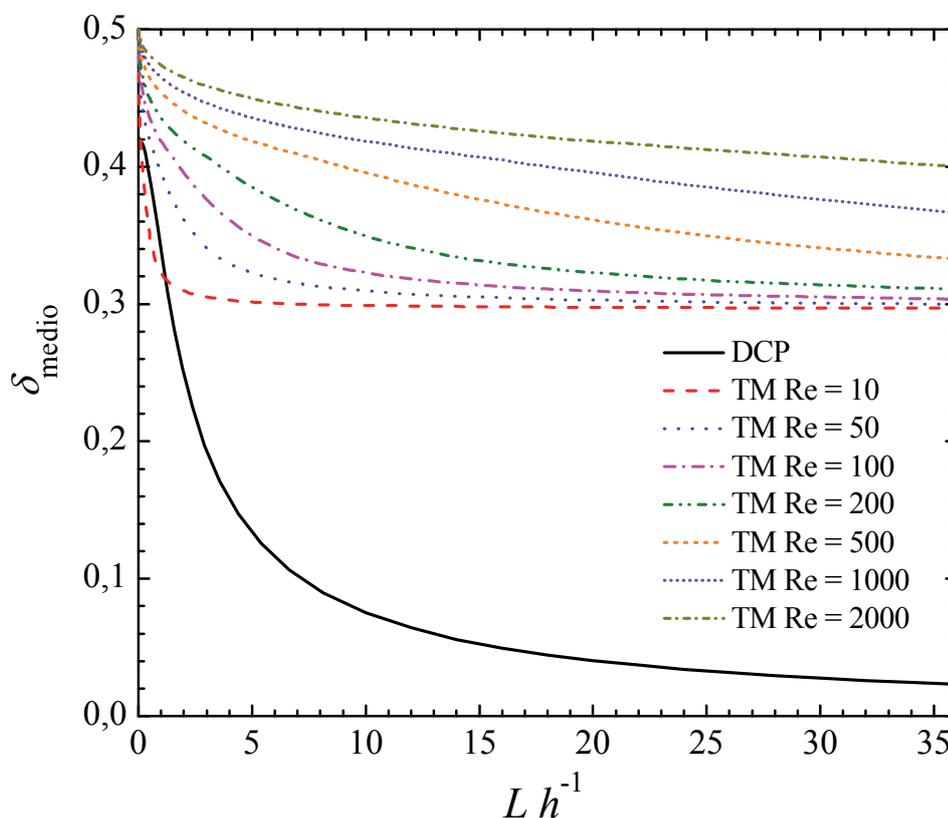
Así,  $\delta_{\text{medio}}$  representa una medida indirecta de la uniformidad, valores cercanos a 0 indicarán uniformidad, mientras que aquellos cercanos a 1 indicarán falta de uniformidad.

La insistencia en mejorar la distribución de corriente, en un REPP, cuando existe control por transferencia de materia queda evidenciada en la Figura VIII-3, la cual muestra la desviación relativa media,  $\delta_{\text{medio}}$ , dada por la Ecuación (VIII.8) en función de la relación de aspecto,  $L/h$ , para diferentes condiciones fluidodinámicas comparadas a la distribución de corriente primaria.

Las Ecuaciones (VIII.9), (VIII.10), (VIII.11) y (VIII.12) presentan los límites analíticos, mientras que los restantes puntos intermedios fueron calculados numéricamente. Se observa una mayor desviación de la uniformidad para la distribución de corriente limitada por TM, exceptuando Re y  $L/h \rightarrow 0$ . Puede concluirse que la distribución de corriente generada como consecuencia de la limitante por transferencia de masa será siempre más marcada que la existente en el mismo si no hay problemas difusivos. Esto pone de manifiesto la importancia del diseño de equipos para la obtención o el procesamiento de compuestos con reacciones electroquímicas influenciadas por la transferencia de materia.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, para solucionar el inconveniente, se han utilizado promotores de turbulencia, ellos uniformizan el perfil de velocidad

[11], incrementan la velocidad de reacción y mejoran la distribución de corriente [12], aunque introducen mayores pérdidas de carga y obstruyen parte del electrodo. Asimismo, dependiendo del tipo de promotor pueden generar canalizaciones preferenciales que disminuyen la eficiencia del equipo [11].



**Figura VIII-3.** Comparación entre la desviación relativa media, Ecuación (VIII.8), en función de la relación de aspecto,  $L/h$ , para un reactor electroquímico de placas paralelas en donde la reacción de interés está controlada por transferencia de materia y la misma situación si se considera distribución primaria.

Otra opción [13] propone el uso de electrodos segmentados en una celda capilar en donde cada segmento es operado a la densidad de corriente óptima, lográndose densidades de corriente promedio mucho mayores.

Finalmente, Jorne [14] propone un sistema con ingreso de fluido por medio de un electrodo poroso, donde la velocidad incrementa linealmente a lo largo del electrodo y por ende la capa límite de difusión se vuelve uniforme. Esta propuesta presenta poca practicidad, limitaciones constructivas y de materiales.

***VIII.1.d Métodos de simulación computacional para el diseño de equipos***

Recientemente se ha evaluado el desempeño de un reactor electroquímico tubular mediante CFD con entradas central, lateral y tangencial [15] encontrándose que la distribución de velocidades de reacción axial es más homogénea cuando el reactor es operado con el ingreso tangencial. Adicionalmente, se ha modelado un reactor tubular con CFD con entradas axial y tangencial [16], encontrándose que en régimen laminar esta última uniformiza la distribución de coeficientes de transferencia de materia, aunque los resultados experimentales indican lo contrario.

Los métodos numéricos y en particular la utilización de CFD para el diseño de equipos tienen como inconveniente el uso de la aproximación por prueba y error para la optimización de un determinado equipo. Por otro lado, los modelos analíticos que predicen la distribución de corriente en función de los parámetros del reactor son beneficiosos para el cambio de escala o al analizar variaciones en las condiciones de operación, debido a que se obtiene una solución muy rápida. Lavelaine de Maubeuge [17] ha propuesto un método teórico para deducir la geometría de un equipo a partir de la densidad de corriente local deseada, siempre que el sistema no posea control por transferencia de materia y la cinética sea rápida. Mehdizadeh y col. [18] han utilizado un modelo numérico que tiene en cuenta la distribución de corriente secundaria, para examinar como incrementar la uniformidad en la distribución de corriente en un electrodo plano mediante el uso de un electrodo auxiliar coplanar. Mientras que Prentice y Tobias [19] estudiaron teóricamente la influencia de electrodos auxiliares y placas aislantes en la distribución de corriente secundaria de un electrodo curvo. Otros equipos como la celda de inyección uniforme se han estudiado teórica [20] y experimentalmente [21]. Ésta posee una distribución primaria y terciaria casi uniforme, pero es de difícil construcción a gran escala.

En el presente capítulo se pretende realizar el estudio teórico y experimental del efecto que introduce en la transferencia de materia y la distribución primaria el ingreso de fluido perpendicular al electrodo de trabajo. Aunque un arreglo de este tipo traería distribuciones primarias marcadas, mejoraría apreciablemente la transferencia de materia. Así, se resolverán las ecuaciones de Navier-Stokes para obtener la distribución terciaria y la ecuación de Laplace para la DCP.

### VIII.2 Desarrollo teórico

La Figura VIII-4 muestra un esquema del sistema físico planteado. Las componentes  $X$  e  $Y$  de la ecuación de Navier-Stokes en coordenadas rectangulares en forma adimensionalizada están dadas por:

$$V_x \frac{\partial V_x}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial X} + \frac{1}{\text{Re}_{in}} \left[ \frac{\partial^2 V_x}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V_x}{\partial Y^2} \right] \quad (\text{VIII.13})$$

$$V_x \frac{\partial V_y}{\partial X} + V_y \frac{\partial V_y}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial Y} + \frac{1}{\text{Re}_{in}} \left[ \frac{\partial^2 V_y}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V_y}{\partial Y^2} \right] \quad (\text{VIII.14})$$

Mientras que la ecuación de continuidad es:

$$\frac{\partial V_x}{\partial X} + \frac{\partial V_y}{\partial Y} = 0 \quad (\text{VIII.15})$$

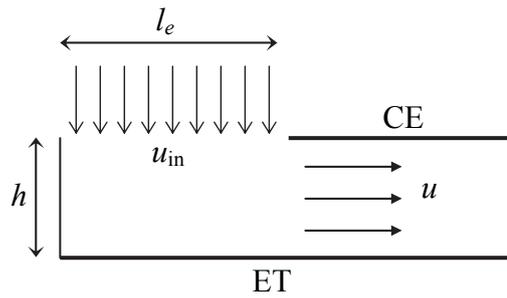
Adimensionalizando de la siguiente forma:

$$X = \frac{x}{d_h}; Y = \frac{y}{d_h}; V_i = \frac{u_i}{u_{in}}; \text{Re}_{in} = \frac{u_{in} d_h}{\nu} \quad (\text{VIII.16})$$

Por simplicidad se definen los siguientes números adimensionales:

$$X^+ = \frac{x}{l_e} \quad (\text{VIII.17})$$

$$\gamma^+ = \frac{l_e}{h} \quad (\text{VIII.18})$$



**Figura VIII-4.** Diagrama esquemático de la zona de ingreso del reactor de placas paralelas utilizado en el presente capítulo.

El número adimensional  $X^+$  permite comparar situaciones en donde la longitud de ingreso es diferente. Mientras que  $\gamma^+$  relaciona la longitud de entrada con el espacio interelectrodo, dando una idea de proporcionalidad.

Se resolvieron las ecuaciones de Navier-Stokes en forma completa para diferentes números de  $Re_{in}$  y relaciones  $\gamma^+$ . Se usó el mismo procedimiento dado anteriormente en el Capítulo VI [10], y adaptando el código a la nueva geometría mostrada en la Figura VIII-4.

### VIII.2.a Modelo simplificado

Para el flujo viscoso, cercano a la pared, se supone que las líneas de corrientes son de la siguiente forma [22].

$$\Theta = X O_{(Y)} \quad (\text{VIII.19})$$

y sabiendo que [23]:

$$V_x = \frac{\partial \Theta}{\partial Y} \quad V_y = -\frac{\partial \Theta}{\partial X} \quad (\text{VIII.20})$$

Lo que satisface la ecuación de continuidad, arribamos a:

$$V_x = X O'_{(Y)}; \quad V_y = -O_{(Y)} \quad (\text{VIII.21})$$

Reemplazando (VIII.21) en (VIII.13) y (VIII.14), derivando respecto de  $y$  la Ecuación (VIII.13) y respecto de  $x$  la Ecuación (VIII.14):

$$O'O'' - OO''' = \frac{1}{\text{Re}_{\text{in}}} O'''' \quad (\text{VIII.22})$$

Siendo las condiciones de borde para el problema planteado:

$$Y = 0 \quad V_x = V_y = 0 \quad O = O' = 0$$

$$Y = 1/2 \quad V_x = 0; \quad V_y = -1 \quad O' = 0; \quad O = +1$$

Como la sección de flujo entre ambos electrodos se mantiene constante, se cumple la siguiente relación.

$$\text{Re}_h = \frac{u d_h}{\nu} = \text{Re}_{\text{in}} \frac{l_e}{h} \quad (\text{VIII.23})$$

La Ecuación (VIII.22) con sus condiciones de borde representan una ecuación diferencial ordinaria no lineal de cuarto orden a valores de frontera. Puede ser reducida, mediante un cambio de variables, a cuatro ecuaciones diferenciales de primer orden; las cuales fueron resueltas con el método del disparo y Runge-Kutta de 4<sup>to</sup> orden en Matlab® (Apéndice VIII.7.A.4).

El gradiente de velocidad en la pared, Ecuación (VIII.24), puede ser obtenido analíticamente para  $\text{Re}_{\text{in}}$  tendiendo a 0 [14] y  $\text{Re}_{\text{in}} \gg 1$  [24]. Los límites reales pueden definirse en  $\text{Re}_{\text{in}} = 8$  y  $\text{Re}_{\text{in}} = 680$  con errores menores al 1 y 4 % respectivamente.

$$\varepsilon = \frac{O''_{(0)}}{2} X^+ \quad (\text{VIII.24})$$

$$\text{Re}_{\text{in}} \leq 8 \quad \frac{O''_{(0)}}{2} = \left( 12 + \frac{16}{35} \text{Re}_{\text{in}} \right) \quad (\text{VIII.25})$$

$$\text{Re}_{\text{in}} \geq 680 \quad \frac{O''_{(0)}}{2} = \left[ 3,44 (\text{Re}_{\text{in}})^{0,5} \right] \quad (\text{VIII.26})$$

En el régimen intermedio pueden utilizarse las siguientes aproximaciones:

$$8 < \text{Re}_{\text{in}} < 30 \quad \frac{O_{(0)}^*}{2} = \left( 13 + \frac{7}{20} \text{Re}_{\text{in}} \right) \quad (\text{VIII.27})$$

$$30 < \text{Re}_{\text{in}} < 680 \quad \frac{O_{(0)}^*}{2} = \left( 4,91 (\text{Re}_{\text{in}})^{0,45} \right) \quad (\text{VIII.28})$$

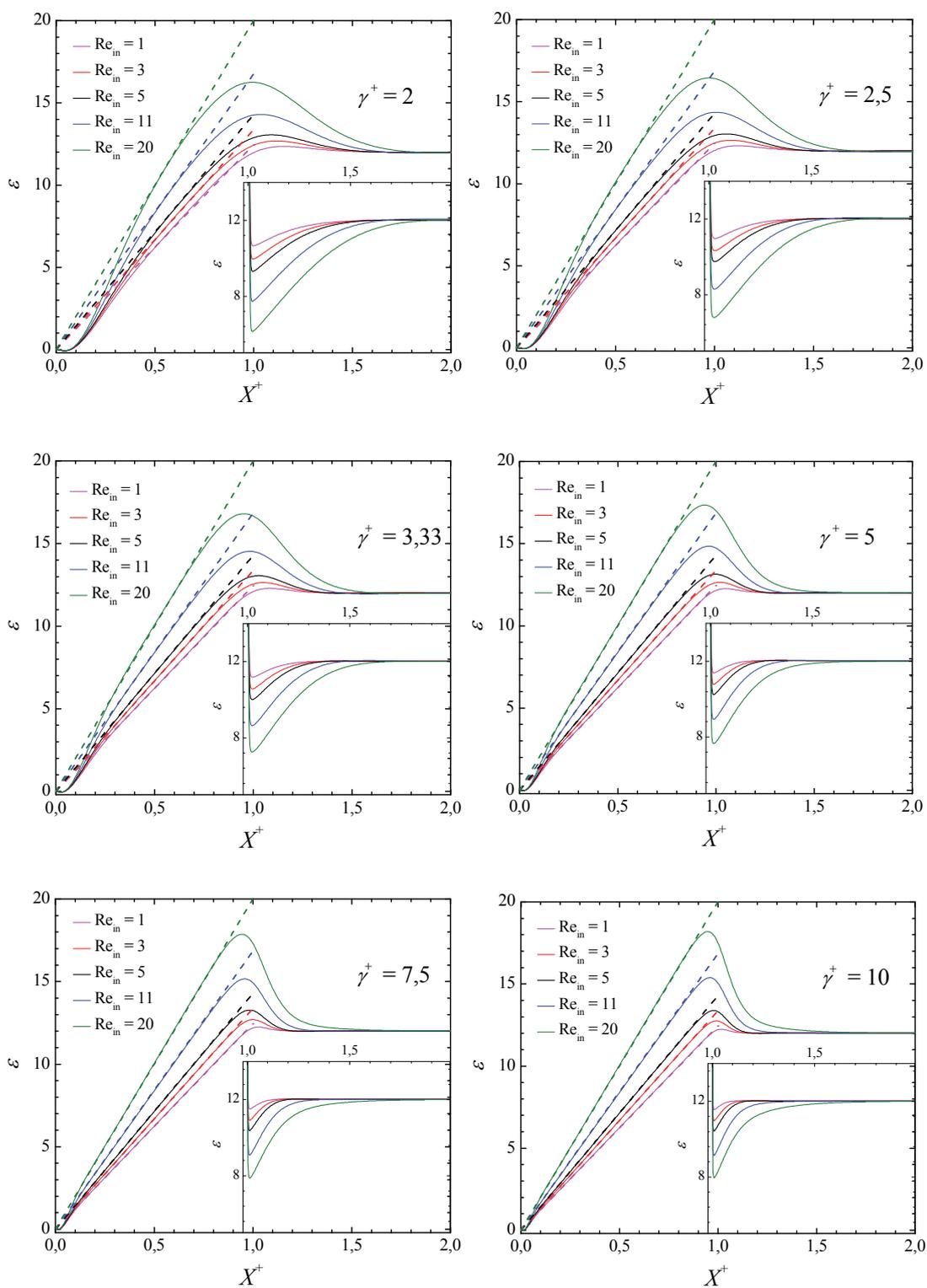
Con errores menores al 2 % en la evaluación de  $\varepsilon$  respecto de la solución numérica simplificada.

La comparación entre la solución numérica de las ecuaciones de Navier-Stokes y la Ecuación (VIII.22) se muestra en la Figura VIII-5 para diferentes valores del número de Reynolds y  $\gamma^+$ . Adicionalmente, en los insertos se informa el cálculo numérico del perfil de velocidad sobre el contra-electrodo.

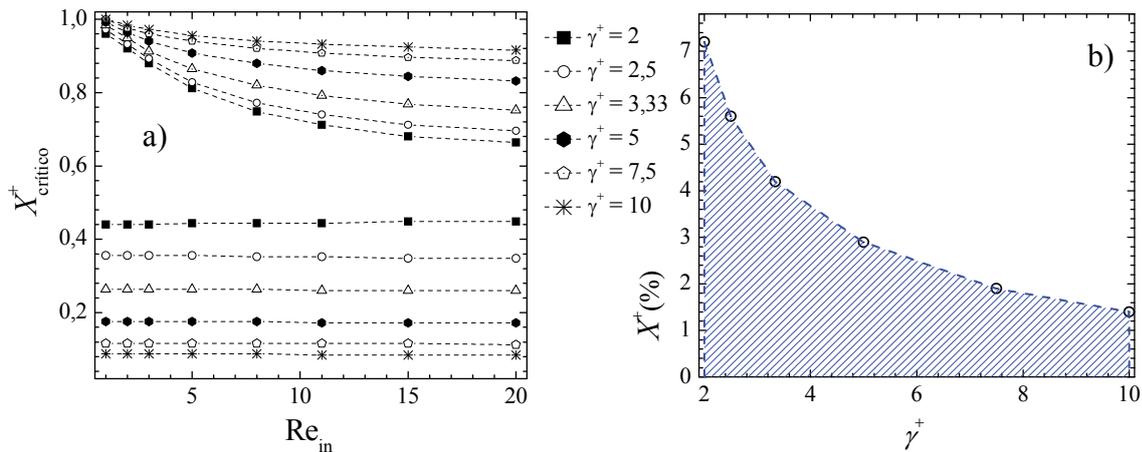
La Figura VIII-6 a) muestra  $X^+_{\text{crítico}}$ , obtenido a partir de la Ecuación (VIII.29), en función de  $\text{Re}_{\text{in}}$ .  $X^+_{\text{crítico}}$  representa la posición en la zona de entrada,  $l_e$ , cuando la diferencia entre la solución de N-S y aquella dada por la Ecuación (VIII.24) es igual al 2 %. Como se puede observar en las Figuras VIII-5 y VIII-6 a), la diferencia entre la solución rigurosa de N-S y la solución de la Ecuación (VIII.22) sólo es apreciable cuando: i)  $X^+ \rightarrow 0$ , no dependiendo de  $\text{Re}_{\text{in}}$  en cambio presenta una dependencia con  $\gamma^+$ , ii)  $X^+ \rightarrow 1$ , muestra una dependencia con  $\text{Re}_{\text{in}}$  y  $\gamma^+$  para el rango de variables estudiado. Adicionalmente, se puede ver como a medida que aumenta  $\gamma^+$ , la diferencia entre la solución analítica y numérica disminuye hacia  $X^+ \rightarrow 0$ .

$$\frac{\left| \varepsilon^{\text{Ec.(VIII.24)}} - \varepsilon^{\text{N-S}} \right|}{\varepsilon^{\text{N-S}}} 100 = 2\% \quad (\text{VIII.29})$$

Observando la parte superior de la Figura VIII-6 a) cuando  $X^+ \rightarrow 1$ , se puede ver que a medida que  $\gamma^+$  aumenta, la diferencia entre ambas soluciones se acerca más a 1, pero en este caso existe una fuerte dependencia con el número de  $\text{Re}_{\text{in}}$ . Mientras más bajo sea éste, más cercanas serán ambas soluciones cuando  $X^+ \rightarrow 1$ .



**Figura VIII-5.** Gradiente de velocidad sobre el electrodo de trabajo obtenido numéricamente, línea continua, y comparado con la solución analítica, línea a trazos, para diferentes números de  $Re_{in}$  y  $\gamma^+$ . Inserto: gradiente de velocidad sobre el contra-electrodo obtenido con la solución numérica.



**Figura VIII-6.** a) Solapamiento entre el modelo simplificado, Ecuación (VIII.24) y la resolución numérica de N-S para la longitud de entrada. b) Longitud de entrada expresada en % del total en donde existirá flujo de retroceso.

Asimismo, la Figura VIII-6 b) permite detectar cual será la longitud (expresada en porcentaje respecto de la zona de entrada) en donde exista flujo secundario (separación de la capa límite fluidodinámica), y por tanto existirán coeficientes de transferencia menores a los esperados. Por regla general deberemos escoger como inicio del electrodo de trabajo, a aquellos puntos que se encuentren por encima del área tramada. Es decir, para un dado  $\gamma^+$ , el electrodo de trabajo deberá comenzar al menos en  $X^+$  (%) dado por la curva punteada que se muestra en la Figura VIII-6 b). Así, se podrán obtener coeficientes de transferencia lo más uniformes posibles en la zona de ingreso de electrolito.

### VIII.3 Transferencia de materia

La transferencia de materia para el electrodo de trabajo en el caso de sistemas electroquímicos en donde existen altos números de Schmidt viene dada por [10]:

$$Sh_x Sc^{-1/3} = \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\Gamma(4/3)} \left( \frac{Re_h}{9 \int_0^{x/d_h} \sqrt{\varepsilon} dx/d_h} \right)^{1/3} \quad (\text{VIII.30})$$

Reemplazando la Ecuación (VIII.24) en (VIII.30), es:

$$0 < X^+ < 1 \quad \text{Sh}_x \text{Sc}^{-1/3} = 0,7765 \left( \frac{O_{(0)}^*}{2} \text{Re}_{\text{in}} \right)^{1/3} \quad (\text{VIII.31})$$

Por otro lado, los resultados del Capítulo VI y las simulaciones numéricas indican que el flujo se desarrollará rápidamente para números de Reynolds bajos, una vez que se acomode paralelamente a los electrodos. Así, se cumplirá que:

$$1 < X^+ \quad \varepsilon = 12 \quad (\text{VIII.32})$$

Por lo tanto:

$$1 < X^+ \quad \text{Sh}_x \text{Sc}^{-1/3} \cong 2,35 \left( \frac{\text{Re}_{\text{in}}}{2/3 \sqrt{\frac{O_{(0)}^*}{2}} + \sqrt{12} (X^+ - 1)} \right)^{1/3} \quad (\text{VIII.33})$$

Siempre que  $\gamma^+ \gg 0$  y que  $\text{Re}_{\text{in}} < 10$  (errores menores al 6 % ya que diferencias grandes en  $\varepsilon$  generan pequeñas variaciones en  $\text{Sh}_x$ ), podemos asumir que las Ecuaciones (VIII.31) y (VIII.33) pueden sumarse, dando;

$$\begin{aligned} \text{Sh}_x \text{Sc}^{-1/3} = & \left[ 1 - H(X^+ - 1) \right] 0,7765 \left( \frac{O_{(0)}^*}{2} \text{Re}_{\text{in}} \right)^{1/3} \\ & + H(X^+ - 1) 2,35 \left( \frac{\text{Re}_{\text{in}}}{2/3 \sqrt{\frac{O_{(0)}^*}{2}} + \sqrt{12} (X^+ - 1)} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (\text{VIII.34})$$

Donde  $H(X^+ - 1)$  es la función escalón de Heaviside. La Ecuación (VIII.34) puede ser utilizada para obtener estimativamente la distribución del número de Sherwood local en la dirección axial cuando existe control por transferencia de materia y cuando la entrada de fluido es perpendicular al electrodo de trabajo. La ecuación será más exacta cuanto mayor sea  $\gamma^+$  y menor sea  $\text{Re}_{\text{in}}$ .

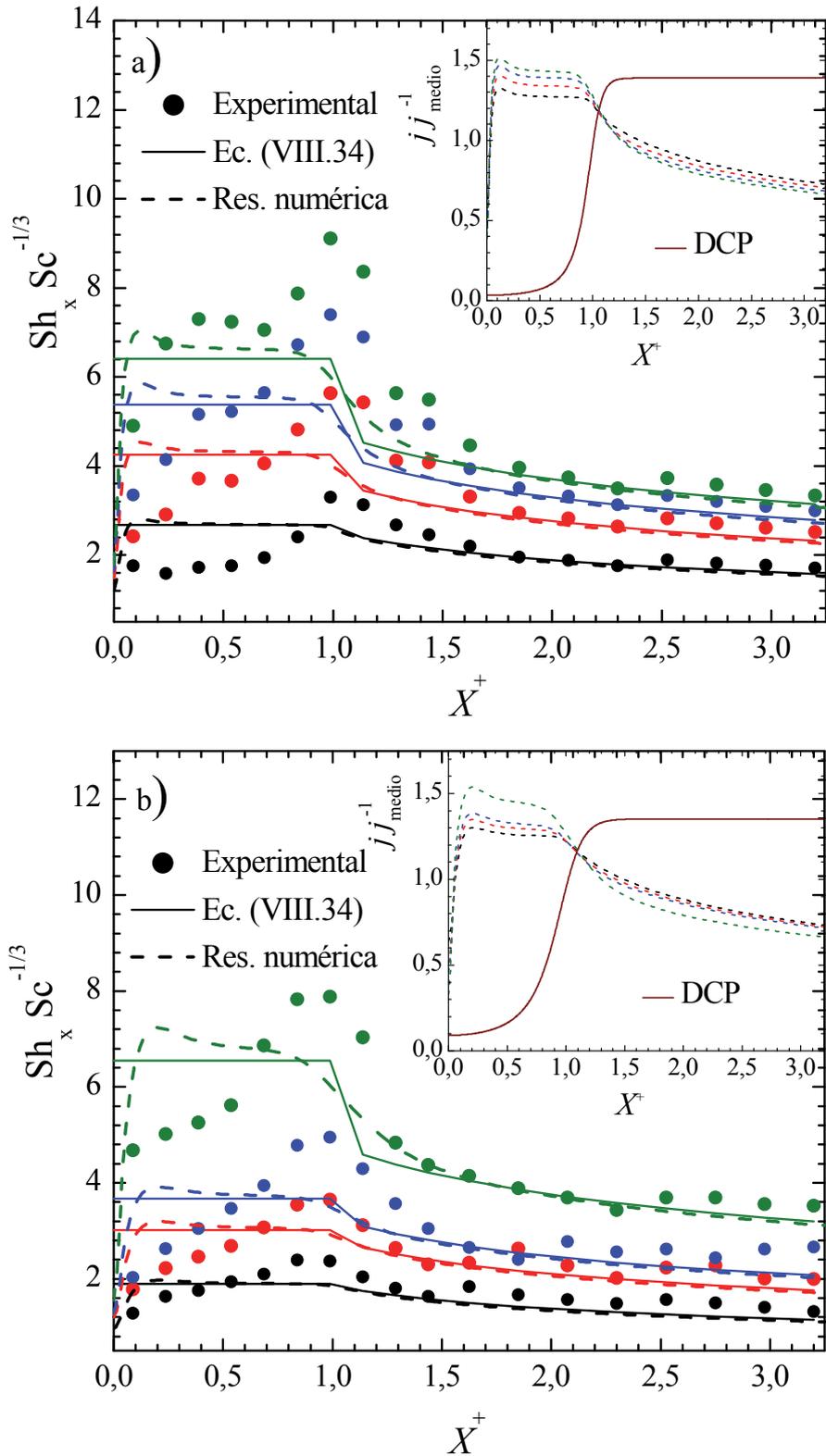
### VIII.4 Resultados experimentales

Se utilizó la reducción de ferricianuro como reacción test. La adquisición de datos fue llevada a cabo como se describe en los Capítulos III, VI y VII, las propiedades del electrolito son las dadas en la sección III.4 del Capítulo III.

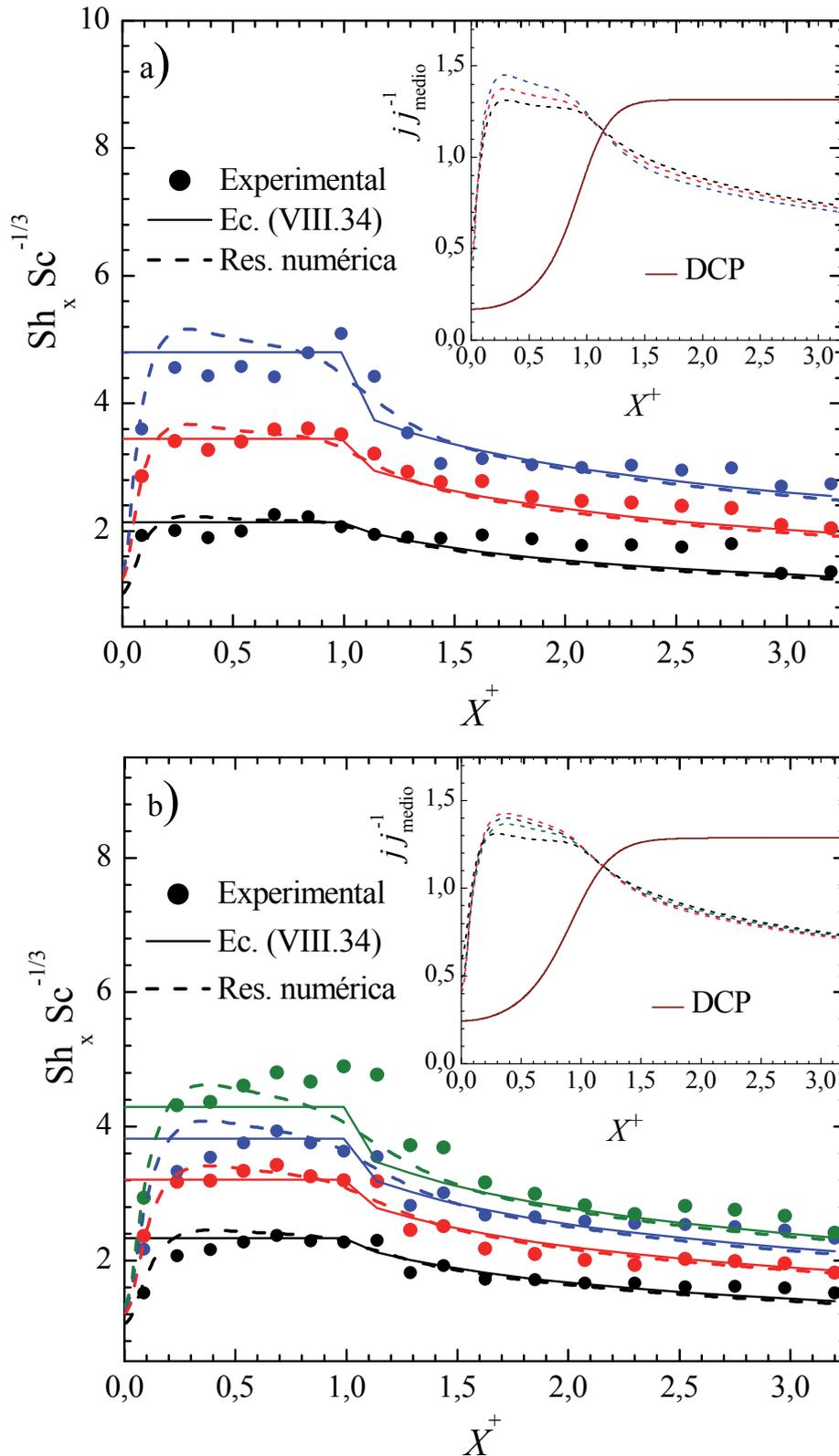
Las Figuras VIII-7 y VIII-8 muestran la distribución del número de Sherwood local en función de la longitud adimensional para las diferentes relaciones  $\gamma^+$ . Las curvas a trazos fueron obtenidas mediante OpenFOAM, para lo cual se generó una grilla estructurada rectangular en 2D con mayor refinamiento cerca del electrodo de trabajo. Se cambió el número de celdas hasta encontrar independencia en la solución con el número de Sherwood. Al ingreso del reactor, se asumió que los perfiles de concentración y velocidad son uniformes y que el gradiente de presión es cero. En la salida del reactor se consideró que los gradientes de concentración y la velocidad son cero [25] mientras que la presión nula. En las superficies sólidas se consideró la condición de adherencia ( $u = 0$ ) siendo el gradiente de presión cero. La concentración fue impuesta constante e igual a cero en el electrodo de trabajo siendo sus gradientes nulos en las restantes paredes sólidas.

Las curvas con líneas continuas están representadas por la Ecuación (VIII.34) y los puntos corresponden a los datos experimentales. Asimismo, en los insertos se muestran las relaciones entre el número de Sherwood local y el promedio o la velocidad de reacción local vs. la media y se la compara con la que se obtendría si existiera distribución de corriente primaria. Se observa una buena predicción de los resultados experimentales para bajos números de Reynolds y bajos  $\gamma^+$ .

Adicionalmente, se puede ver que el modelo teórico representado por la Ecuación (VIII.34) es una muy buena aproximación a la solución numérica rigurosa obtenida con OpenFOAM, especialmente para  $Re_{in}$  bajos. Por otro lado, puede concluirse que los resultados de los perfiles de velocidad mostrados en la Figuras VIII-5 están en completo acuerdo con las simulaciones de OpenFOAM.



**Figura VIII-7.** Número de Sherwood vs. longitud adimensional. a)  $d_h = 6,4$  mm, (●):  $Re_{in} = 3,04$ ; (●):  $Re_{in} = 9,94$ ; (●):  $Re_{in} = 17,45$ ; (●):  $Re_{in} = 25,56$ . b)  $d_h = 10,8$  mm, (●):  $Re_{in} = 1,16$ ; (●):  $Re_{in} = 4,22$ ; (●):  $Re_{in} = 6,95$ ; (●):  $Re_{in} = 26,83$ . Inserto: distribución de corriente terciaria vs DCP.

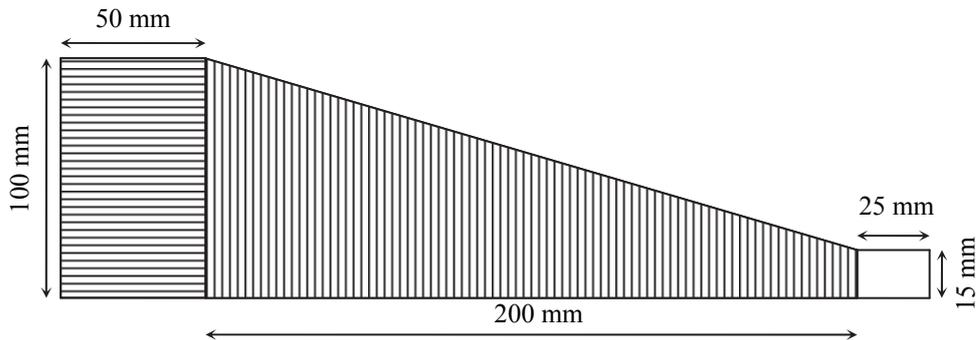


**Figura VIII-8.** Número de Sherwood vs. longitud adimensional. a)  $d_h = 15,2$  mm, (●):  $Re_{in} = 1,63$ ; (●):  $Re_{in} = 5,94$ ; (●):  $Re_{in} = 13,16$ . b)  $d_h = 19,6$  mm, (●):  $Re_{in} = 2,10$ ; (●):  $Re_{in} = 4,95$ ; (●):  $Re_{in} = 7,66$ ; (●):  $Re_{in} = 10,21$ . Inserto: distribución de corriente terciaria vs. DCP.

### VIII.5 Optimización final

El ingreso lateral de fluido ha mostrado una mejoría en cuanto a la uniformidad de la distribución de corriente, que ronda 1,3 veces la media en la entrada, según se puede apreciar en las Figuras VIII-7 y VIII-8. Esta mejoría es más notoria para reactores cortos, debido a que en reactores largos, el coeficiente de transferencia de materia continúa disminuyendo con la longitud del equipo. Una forma de solucionar el inconveniente es combinar los resultados de los puntos anteriores del presente capítulo con la reducción continua de sección transversal del Capítulo VII. De esta manera, se procedió a la realización de una simulación computacional en donde se combinan ambos resultados. La geometría del equipo propuesto y simulado, y las principales características se muestran en la Figura VIII-9 y Tabla VIII-1. Se utilizó software de simulación fluidodinámica para calcular los perfiles de velocidad y concentración dentro del equipo. Los perfiles de velocidad dentro del reactor fueron calculados con la rutina iterativa SIMPLE [25, 26] en EE y flujo laminar, resolviendo numéricamente las ecuaciones de Navier-Stokes acopladas a la ecuación de continuidad. El campo de concentraciones fue obtenido mediante la resolución de la Ecuación (VII.1), mediante la rutina `scalarTransportFoam`, y los perfiles de velocidad obtenidos anteriormente. Introduciendo la pendiente de la concentración sobre el electrodo de interés en la Ecuación (VII.11), del Capítulo VII, se obtuvo la distribución de transferencia de materia a lo largo del electrodo con Octave<sup>®</sup>.

Al ingreso del equipo se asumió que los gradientes de concentración y velocidad en la dirección  $x$  son cero con  $u_y = u_z = 0$  mientras que la presión es uniforme (gradiente cero). En la salida del reactor se consideró que los gradientes de concentración y la velocidad son cero [25] mientras que la presión nula. En las superficies sólidas se consideró la condición de adherencia ( $u = 0$ ) siendo el gradiente de presión cero. La concentración fue impuesta constante e igual a cero en el electrodo de trabajo siendo sus gradientes nulos en las restantes paredes sólidas.



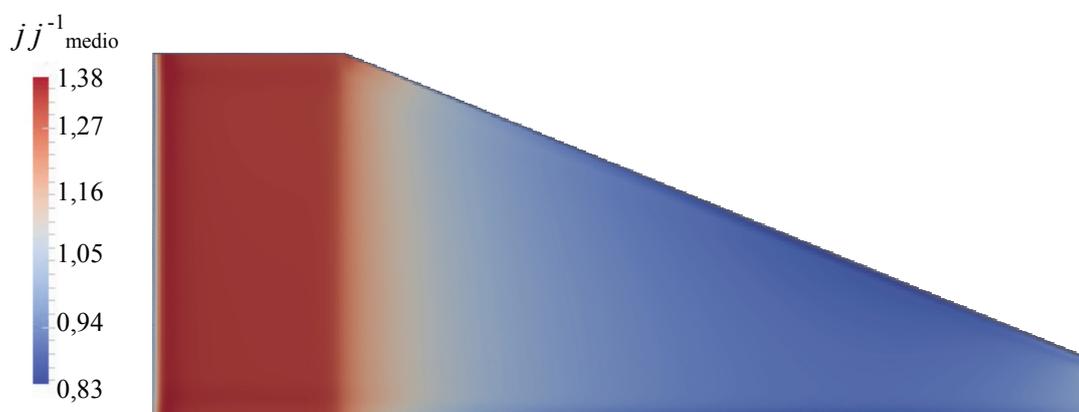
**Figura VIII-9.** Corte superior de la geometría utilizada para la simulación computacional. La sección rayada corresponde al electrodo de trabajo, la sección rayada horizontal corresponde al lugar de ingreso superior de electrolito, la sección rayada vertical corresponde al CE.

**Tabla VIII-1.** Principales características de la simulación.

Característica	Propiedad
$d_h$	10 mm
$Re_{in}$	5
$Re_h$	50
$Q$	$12 \text{ l h}^{-1}$
$L_{\text{electrodo}}$	250 mm

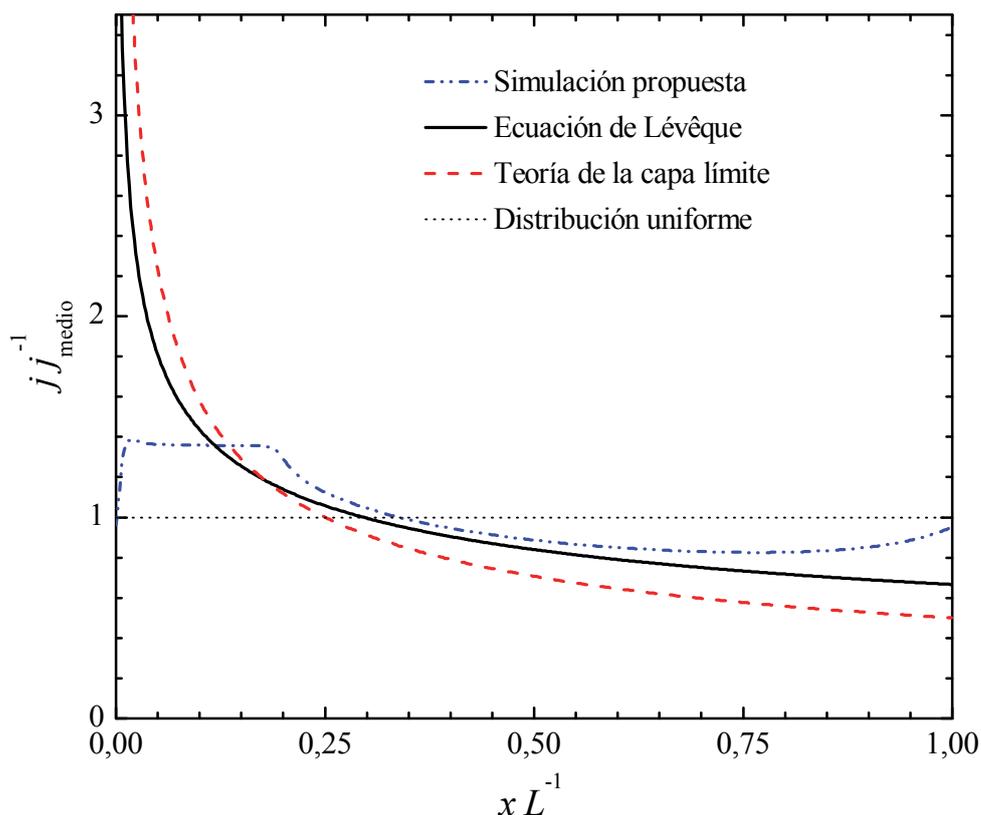
Las tolerancias absolutas para el cálculo de los perfiles de velocidad, presión y concentración fueron  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-6}$  respectivamente. El factor de relajación fue 0,3 para la presión y 0,7 para la velocidad. La región computacional fue dividida en una malla estructurada de 180 por 85 por 70 celdas en las direcciones  $x$ - $y$ - $z$ , respectivamente. Un espaciamiento no uniforme fue empleado para el tamaño de la malla en la dirección  $y$ ,  $\Delta y$ , que varía gradualmente de acuerdo a una progresión geométrica con una relación entre el tamaño de la celda más alejada y la más cercana al electrodo de trabajo igual a 5.

La Figura VIII-10 muestra la distribución de velocidad de reacción en toda el área del electrodo, cuando la reacción de interés esta controlada por transferencia de materia. Se puede ver que el valor máximo esta en la zona de entrada y corresponde a 1,38 veces el valor medio, mientras que el valor mínimo está pasando la zona media y es de 0,83 veces el valor medio. Adicionalmente se puede apreciar que no existe una variación significativa a lo ancho del electrodo, lo que refuerza los modelos unidimensionales utilizados para la predicción y diseño de este tipo de equipos en las condiciones informadas.



**Figura VIII-10.** Resultado de la simulación de la distribución de velocidades de reacción en toda el área del electrodo de trabajo del equipo correspondiente a la Figura VIII-9.

La Figura VIII-11 muestra la distribución de velocidades de reacción a lo largo del electrodo, puede verse una mejoría apreciable en el desempeño del reactor electroquímico de placas paralelas, comparado al existente en los reactores clásicos. El valor de  $\delta_{\text{medio}}$  es 0,165, lo cual evidencia una disminución respecto de los calculados al inicio del capítulo, sección VIII.1.d. Se debe destacar que aunque la curva mostrada es una simulación, la comprobación con resultados experimentales queda pendiente, pero observando los Capítulos VII y VIII, es de esperar que las condiciones experimentales no varíen significativamente de los resultados mostrados.



**Figura VIII-11.** Distribución de velocidades de reacción en función de la longitud adimensional. Comparación entre la simulación del nuevo equipo propuesto y los reactores clásicos.

Por último, cabe aclarar que leves incrementos en la uniformidad de la distribución de velocidades de reacción pueden lograrse con diferentes velocidades de fluido al ingreso, relaciones entre el área de entrada y el área total del electrodo y distintos ángulos de convergencia.

### VIII.6 Conclusiones

- ✓ Se ha demostrado experimentalmente que el uso de un ingreso perpendicular al electrodo uniformiza la transferencia de materia local en esa región del reactor, para las variables propuestas.
- ✓ La distribución de corriente primaria ocasionada por el necesario desplazamiento del contra-electrodo al realizar el ingreso perpendicular de electrolito queda completamente contrarrestada por la distribución terciaria.

- ✓ La resolución rigurosa de las ecuaciones de Navier-Stokes mediante cálculos de mecánica de fluidos computacional muestra una excelente correspondencia con los resultados experimentales.
- ✓ El modelo analítico simplificado presenta buena concordancia con los datos experimentales y con la solución numérica rigurosa, requiriendo menos tiempo computacional para la predicción del comportamiento del equipo.
- ✓ Finalmente, el uso de un ingreso de electrolito perpendicular al electrodo se presenta como una alternativa promisorio junto con el flujo convergente presentado en el capítulo previo para volver más eficientes a los reactores electroquímicos con electrodos planos paralelos.

## VIII.7 Apéndice VIII-A: Programas con código Matlab

### VIII.7-A.1 Construcción de la gráfica VIII-1

```
-----  
clc, clear all, close all  
eta=-0.75:0.01:0;  
format long g  
Co=75; %mol/m3  
Cr=75; %mol/m3  
T=30+273; %K  
j0=0.25; %A/m2  
j0h=0.5;  
nu=exp(-4.8458-1.8653e3/T+5.7752e5/T^2)/100^2; %m2/s  
alfa=0.5;  
R=8.3145; %J/mol/K  
Do=6.81e-10; %m2/s  
Dr=5e-10; %m2/s  
n=1;  
n1=1; % reaccion secundaria  
F=96485; %C/mol  
rpm=[250, 1500, 3000, 5000, 10000, 15000, 25000, 50000];  
W=2*pi*rpm/60;  
Aox=1.61*nu^(1/6)*Do^(1/3);  
Ar=1.61*nu^(1/6)*Dr^(1/3);  
kf=j0/n/F*exp(-alfa*n*F/R/T*eta);  
kb=j0/n/F*exp((1-alfa)*n*F/R/T*eta);  
figure  
hold on  
Jh=-j0h/n/F*exp(-alfa*n1*F/R/T*(eta-.32));  
for i=1:length(rpm)  
    w=W(i);  
    J=Jh-n*F*(kf*Co-kb*Cr)/(1+kf*Aox/Do/sqrt(w)+kb*Ar/Dr/sqrt(w));  
    plot(-eta,-J)  
    C0=Co+J*Aox/n/F/Do/sqrt(w);  
    CR=Cr-J*Ar/n/F/Dr/sqrt(w);  
end  
plot(-eta,-Jh,'r'), grid, axis([0 0.8 0 3500]);  
hold off  
-----
```

### VIII.7-A.2 Construcción de la gráfica VIII-2

```
-----  
clc, clear all, close all  
format longg  
digits(40)  
H=1; L=2*H;  
l=5*H;  
x=linspace(-1,1,1000);  
y=linspace(0,1,1000);  
%% Primaria Analítica  
epsilon=pi*L/H;  
epsilon2=1e-6;  
epsilon3=pi*l/H; %tanh(epsilon3)%L/H=10
```

```

ANAL=(epsilon*cosh(epsilon)/ellipke(tanh(epsilon)^2))./(sinh(epsilon)^
2-sinh(x*epsilon).^2).^5;
ANAL2=(epsilon2*cosh(epsilon2)/ellipke(tanh(epsilon2)^2))./(sinh(epsil
on2)^2-sinh(x*epsilon2).^2).^5;
ANAL3=(epsilon3*cosh(epsilon3)/(ellipke(tanh(epsilon3)^2)))./(sinh(eps
ilon3)^2-sinh(x*epsilon3).^2).^5;

%% transferencia de materia
Ytm=2/3*(y).^(-1/3); %perfil desarrollado
Ycl=1/2*(y).^(-1/2); %capa límite
% Sparrow
Xspa=logspace(-7,log10(.0065),1000); %discretizo X*
S=ode23s(@sparrow1,[0 0.1],1.0000001);
vspa=deval(S,Xspa); % velocidad
dvdyspa = 8/3*vspa.^2./(vspa-1); % dvdysparrow2]'; %derivada
T=Xspa';
for j=2:length(T)
    integralsp1(j-1)=trapez(T(1:j),dvdyspa(1:j).^5);
end
Ysp=1/(gamma(4/3)*9^(1/3))* (dvdyspa(2:end).^5)./(integralsp1.^(1/3));
INT=trapez(T(2:end),Ysp);
Yspa=Ysp/(INT/.0065);
%%graficos
figure,
plot(y,ANAL2,'r',y,ANAL3,'b',y,Ytm,'k',y,Ycl,'r',T(2:end)/.0065
,Yspa), axis([0 1 .5 3]), gris
-----
function dbeta= sparrow1(t,x)
dbeta=(160/3)*x.^2./((x-1).*(9*x-7));
end
-----

```

### VIII.7-A.3 Distribución primaria

```

-----
function laplace_bloques
clc, clear all, close all
gam=2;%E/H
H=1; Hc=3*H; E=gam*H; L=4*E; %H= espacio interelectrodo, Hc=longitud
canal, E = long entrada, L=longitud de medio anodo
nx2=1500; ny2=500; % entrada
dy=H/ny2; ny1=Hc/dy; dx=(L+E)/nx2; nx1=E/dx;
%% Condiciones de Borde
% Dirichlet ==> fi=k(i) ==> borde="-1" % Newman ==> Dfi/di=k(i) ==>
borde="+1"
bordeW1=ones(ny1,1); kW1=zeros(ny1,1); bordeW2=ones(ny2,1);
kW2=zeros(ny2,1); bordeW=[bordeW1; bordeW2]; kW=[kW1; kW2];%kW(:)=0;
bordeE1=ones(ny1,1); kE1=zeros(ny1,1); bordeE2=ones(ny2,1);
kE2=zeros(ny2,1); bordeE=[bordeE1; bordeE2]; kE=[kE1; kE2];
bordeN1=ones(nx1,1); kN1=zeros(nx1,1); bordeN2=-ones(nx2-nx1,1);
kN2=ones(nx2-nx1,1); bordeN=[bordeN1; bordeN2]; kN=[kN1; kN2];
bordeS=-ones(nx2,1); kS=zeros(nx2,1);
[K,v,catodo,anodo] = matrizspar-
se(dx,dy,nx1,nx2,ny1,ny2,bordeS,kS,bordeN,kN,bordeE,kE,bordeW,kW);
%% Solucion
tic, sol=K\v; toc
-----

```

```

S1=reshape(sol(1:nx1*ny1),nx1,ny1); Snan=zeros(nx2-nx1,ny1);
Snan(:,:)=NaN;
S2=reshape(sol(nx1*ny1+1:end),nx2,ny2); Saux=[S1; Snan]; S=[S2 Saux];
%% discretizo
y1=linspace(dy/2,H-dy/2,ny2); y2=linspace(H+dy/2,Hc+H-dy/2,ny1); y=
[y1 y2];
x1=linspace(dx/2,E-dx/2,nx1); x2=linspace(dx/2,L+E-dx/2,nx2); xanodo=
linspace(dx/2,L-dx/2,nx2-nx1); x=x2;
%% Densidad de corriente
Jcat=-2*(kS-(sol(catodo)))/dy; ycat = spline(x2,Jcat,0:1/5000:(L+E));
Icat=trapz(0:1/(5000*(L+E)):1,ycat);
Jan=2*(kN2-(sol(anodo)))/dy; yan = spline(xanodo,Jan,0:1/5000:L); Ian=
trapz(0:1/5000/L:1,yan);
%% graficas
[xx,yy]=meshgrid(x,y);
figure, contour(xx,yy,S',50), axis image
figure, mesh(xx,yy,S'), axis image
figure, plot(xanodo/L,Jan/Ian,'r',x2/(L+E),Jcat/Icat), grid, axis([0
1 0 4])
end
function [K,v,s,n2] =
matrizsparse(dx,dy,nx1,nx2,ny1,ny2,bordeS,kS,bordeN,kN,bordeE,kE,borde
W,kW)
aw=1/dx^2; ae=aw; as=1/dy^2; an=as;
ap1=zeros(nx1,ny1); ap1(:,:)= -aw-ae-an-as; ap2=zeros(nx2,ny2);
ap2(:,:)= -aw-ae-an-as;
aP1=reshape(ap1,[],1); aP2=reshape(ap2,[],1); aP=[aP1; aP2];
%% calculo los indices para la matriz sparse
ip1=1:nx1*ny1; m1=reshape(ip1',nx1,ny1);
ip2=nx1*ny1+1:nx2*ny2+nx1*ny1; m2=reshape(ip2',nx2,ny2);
Int1=reshape(m1(:,1),[],1); s2=reshape(m2(:,1),[],1);
n1=reshape(m1(:,end),[],1); n2=reshape(m2(nx1+1:end,end),[],1);
Int2=reshape(m2(1:nx1,end),[],1);
w1=reshape(m1(1,:),[],1); w2=reshape(m2(1,:),[],1);
e1=reshape(m1(end,:),[],1); e2=reshape(m2(end,:),[],1);
w=[w1;w2]; e=[e1;e2]; n=[n1;n2]; s=s2;
in1=reshape(m1(:,1:end-1),[],1); in2=[reshape(m2(:,1:end-1),[],1);
Int2]; is1=reshape(m1(:,2:end),[],1); is2=[reshape(m2(:,2:end),[],1);
Int1];%
iel1=reshape(m1(1:end-1,:),[],1); iel2=reshape(m2(1:end-1,:),[],1);
iw1=reshape(m1(2:end,:),[],1); iw2=reshape(m2(2:end,:),[],1);
ip=[ip1'; ip2']; in=[in1; in2]; is=[is1; is2]; ie=[iel1; iel2];
iw=[iw1; iw2];
ix=[ip;iw;ie;is;in]; jy=[ip;ie;iw;in;is];
%% calculo los coeficientes para los bordes de la matriz sparse
aP(s)=aP(s)+ bordeS*as; aP(n)=aP(n)+ bordeN*an;
aP(w)=aP(w)+ bordeW*aw; aP(e)=aP(e)+ bordeE*ae;

a=[aP;ones(length(ie),1)*ae;ones(length(iw),1)*aw;ones(length(is),1)*a
s;ones(length(in),1)*an];
%% Calculo la matriz sparse
K=sparse(ix,jy,a); %full(K2)
%%calculo el vector termino derecho
v=zeros(size(K(:,1)));
v(w)=v(w) + ((bordeW-1) + (bordeW+1)/2*dx).* (aw*kW);
v(e)=v(e) + ((bordeE-1) - (bordeE+1)/2*dx).* (ae*kE);
v(n)=v(n) + ((bordeN-1) - (bordeN+1)/2*dy).* (an*kN);
v(s)=v(s) + ((bordeS-1) + (bordeS+1)/2*dy).* (as*kS);
end

```

### VIII.7-A.4 Solucion Ecuación (VIII.22)

```

-----
function channel
clc, clear all, close all
format long
Re=[1 2 3 5 8 11 15 20];
x = linspace(0,1/2,100);
solinit = bvpinit(x,[0 1 0 0]);
xint = linspace(0,1/2,250);
for i=1:length(Re)
sol = bvp4c(@ (x,y) ecdif(x,y,Re(i)),@cb,solinit);
yint = deval(sol,xint);
derivada(i)=yint(3,1);
end
figure, hold on,
plot(xint,yint(1,:)),
plot(xint,yint(2,:)/max(abs(yint(2,:))),'r'),
plot(xint,(yint(3,:))/max(abs(yint(3,:))),'g'),
hold off, axis image
grid
disp((12+16/35*Re))
disp(Re')
disp(derivada'/2)
end
function dydx = ecdif(x,y,Re)
dydx(1)= y(2);
dydx(2)= y(3);
dydx(3)= y(4);
dydx(4)=Re*(y(2)*y(3)-y(1)*y(4));
end
function res = cb(ya,yb)
res = [ya(1); yb(1)-1; ya(2); yb(2)]; %yb - cte = 0
end
-----

```

### VIII.7-A.5 N-S entrada perpendicular

```

-----
function NS_Canal
clc, clear all, close all
matlabpool open 3
Rein=[1 2 3 5 8 11 15 20]: %Re ingreso
parfor h=1:length(Rein)
[x(:,h),dvxdycat(:,h),dvxdyan(:,h)]=solu(Rein(h));
end
matlabpool close
end
function [x,dvxdycat,dvxdyan] = solu(Re)
tic
%-----
in=-1; nx = 500; ny = 150; ne=round(nx/2);%(nx/3.4)entrada
ly = 1/2; y = linspace(0,ly,ny+1); hy = ly/ny;
lx = 10; x = linspace(0,lx,nx+1); hx = lx/nx;
%Re = 25; %Reh=Re*lx/2*2
dt=min(Re^(0.5)/10/(1/hx^2+1/hy^2),min(hx/3,hy/1)), %1e-
4;%min(hx/1.5,hy/0.5); % paso de tiempo %1*min(Re/2/(1/hx^2+1/hy^2)
%-----

```

```

U = ones(nx-1,ny); V = zeros(nx,ny-1); % condicion inicial
% condiciones de borde
uN = x*0; vN = [in*ones(ne,1); zeros(nx-ne,1)]'; uS = x*0; vS =
avg(x)*0; %uN = x*0; vN = avg(x)*0; uS = x*0; vS = avg(x)*0;
uW = avg(y)*0; vW = y*0; uE = avg(y)*0; vE = y*0;%uW = avg(y)*0+1; vW
= y*0; uE = avg(y)*0; vE = y*0;
%% CB para parte difusiva implicita, sale de (Ui-1 + Ui)/2=c
Ubc = dt/Re*([2*uS(2:end-1)' zeros(nx-1,ny-2) 2*uN(2:end-1)'] /hx^2 +
[uW;zeros(nx-3,ny);uE]/hy^2);
Vbc = dt/Re*([vS' zeros(nx,ny-3) vN'] /hx^2 + [2*vW(2:end-1);zeros(nx-
2,ny-1);2*vE(2:end-1)] /hy^2);
%% Condiciones de Borde
% Dirichlet medio==> fi=k(i) ==> "-1"; Dirichlet ==> fi=k(i) ==> "0";
Newman ==> Dfi/di=k(i) ==> "+1"
p=zeros(1,nx*ny); u=zeros(1,(nx-1)*ny); v=zeros(1,nx*(ny-1));
% factorizo las matrices %matrices(nx,ny,hx,hy,W,E,S,N)
Lp=matrices(nx,ny,hx,hy,1*ones(ny,1),-
1*ones(ny,1),1*ones(nx,1),1*ones(nx,1)); %Lp =
kron(speye(ny),K1(nx,hx,1,3))+kron(K1(ny,hy,1,1),speye(nx));
perp = symamd(Lp); Rp = chol(Lp(perp,perp)); Rpt = Rp';
Lu= speye((nx-1)*ny)+dt/Re*(matrices(nx-
1,ny,hx,hy,0*ones(ny,1),1*ones(ny,1),-1*ones(nx-1,1),-1*ones(nx-
1,1))); %matrices(nx,ny,hx,hy,W,E,S,N) %Lu = speye((nx-
1)*ny)+dt/Re*(kron(speye(ny),K1(nx-1,hx,2,1)) +
kron(K1(ny,hy,3,1),speye(nx-1)));
peru = symamd(Lu); Ru = chol(Lu(peru,peru)); Rut = Ru';
Lv=speye(nx*(ny-1))+dt/Re*(matrices(nx,ny-1,hx,hy,-1*ones(ny-
1,1),1*ones(ny-1,1),0*ones(nx,1),0*ones(nx,1)));%Lv = speye(nx*(ny-
1))+dt/Re*(kron(speye(ny-1),K1(nx,hx,3,1)) + kron(K1(ny-
1,hy,2,1),speye(nx)));
perv = symamd(Lv); Rv = chol(Lv(perv,perv)); Rvt = Rv';
error=1; k=0; %i=1;
while error > 1e-8
    k=k+1;
    Ucomp=U; Vcomp=V;
    %% tratamiento de los terminos no lineales
    gamma =
min(1.2*dt*max(max(max(abs(U)))/hx,max(max(abs(V)))/hy),1);
    Ue1 = [uW;U;uE]; Ue = [2*uS'-Ue1(:,1) Ue1 2*uN'-Ue1(:,end)];
    Ve1 = [vS' V vN']; Ve = [2*vW-Ve1(1,:);Ve1;2*vE-Ve1(end,:)];
    Ua = avg(Ue')'; Ud = diff(Ue')'/2; Va = avg(Ve); Vd = diff(Ve)/2;
    UVx = diff(Ua.*Va-gamma*abs(Ua).*Vd)/hx; UVy = diff((Ua.*Va-
gamma*Ud.*abs(Va))')'/hy;
    Ua = avg(Ue(:,2:end-1)); Ud = diff(Ue(:,2:end-1))/2; Va =
avg(Ve(2:end-1,:))'; Vd = diff(Ve(2:end-1,:))'/2;
    U2x = diff(Ua.^2-gamma*abs(Ua).*Ud)/hx; V2y = diff((Va.^2-
gamma*abs(Va).*Vd))'/hy;
    U = U-dt*(UVy(2:end-1,:)+U2x); V = V-dt*(UVx(:,2:end-1)+V2y);
    %% viscosidad implicita
    rhs = reshape(U+Ubc,[],1); u(peru) = Ru\r(Rut\rhs(peru)); U = res-
hape(u,nx-1,ny);
    rhs = reshape(V+Vbc,[],1); v(perv) = Rv\r(Rvt\rhs(perv)); V = res-
hape(v,nx,ny-1);
    %% corrección de presión
    rhs = reshape(diff([uW;U;uE])/hx+diff([vS' V vN']')'/hy,[],1);
    p(perp) = -Rp\r(Rpt\rhs(perp)); P = reshape(p,nx,ny);
    U = U-diff(P)/hx; V = V-diff(P')'/hy;
    %% Corrección de las CB Newmann para los terminos no lineales ex-
plicitos
    uE = U(end,:); %+ Re*P(end-1,:)/dt;
    error=max(max(max(abs(U-Ucomp))),max(max(abs(V-Vcomp))));

```

```

end
%disp(gamma)
Ue=[uS' avg([uW;U;uE]')' uN'];
Ve=[vW; avg([vS' V vN'])]; vE];
%%
[X,Y] = meshgrid(x,y); %
UU=(Ue.^2+Ve.^2).^(0.5);
dvxdycat = (-25*Ue(:,1)+48*Ue(:,2)-36*Ue(:,3)+16*Ue(:,4)-
3*Ue(:,5))/(hy*12); %derivada de 4to orden en los bordes
dvxdyan = (-25*Ue(ne+1:end,end)+48*Ue(ne+1:end,end-1)-
36*Ue(ne+1:end,end-2)+16*Ue(ne+1:end,end-3)-3*Ue(ne+1:end,end-
4))/(hy*12); %derivada de 4to orden en los bordes
toc
end
%=====
function K = matrices(nx,ny,hx,hy,bordeW,bordeE,bordeS,bordeN)
aw=1/hx^2; ae=aw; as=1/hy^2; an=as; ap=zeros(nx,ny); ap(:,:)= -aw-ae-
an-as;
aP=reshape(ap, [], 1);

ip=1:nx*ny; m=reshape(ip',nx,ny);
s=reshape(m(:,1), [], 1); n=reshape(m(:,end), [], 1);
w=reshape(m(1,:), [], 1); e=reshape(m(end,:), [], 1);
%% calculo los índices para la matriz sparse
in=reshape(m(:,1:end-1), [], 1); is=reshape(m(:,2:end), [], 1);
ie=reshape(m(1:end-1,:), [], 1); iw=reshape(m(2:end,:), [], 1);
ix=[ip';iw;ie;is;in]; jy=[ip';ie;iw;in;is];

aP(s)=aP(s)+ bordeS*as; aP(n)=aP(n)+ bordeN*an; aP(w)=aP(w)+ bor-
deW*aw; aP(e)=aP(e)+ bordeE*ae;
a=[aP;ones(length(ie),1)*ae;ones(length(iw),1)*aw;ones(length(is),1)*a
s;ones(length(in),1)*an];
K=(-sparse(ix,jy,a));
end
function B = avg(A,k)
if nargin<2, k = 1; end
if size(A,1)==1, A = A'; end
if k<2, B = (A(2:end,:)+A(1:end-1,:))/2; else B = avg(A,k-1); end
if size(A,2)==1, B = B'; end
end
-----

```

**VIII.8 Referencias bibliográficas**

- [1] M. Eisenberg, in: P. Delahay, C.W. Tobias (eds.) *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering Vol. 2: Electrochemical Engineering*, Interscience Publishers/Wiley & Sons, 1962.
- [2] R.C. Alkire, Electrochemical engineering, *Journal of Chemical Education*, **60** (1983) 274.
- [3] R.G.A. Wills, J. Collins, D. Stratton-Campbell, C.T.J. Low, D. Pletcher, F. Walsh, Developments in the soluble lead-acid flow battery, *Journal of Applied Electrochemistry*, **40** (2010) 955-65.
- [4] G. Zhang, C.E. Shaffer, C.-Y. Wang, C.D. Rahn, Effects of Non-Uniform Current Distribution on Energy Density of Li-Ion Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (2013) A2299-A305.
- [5] W.R. Parrish, J. Newman, Current Distributions on Plane, Parallel Electrodes in Channel Flow, *Journal of The Electrochemical Society*, **117** (1970) 43-48.
- [6] F. Goodridge, K. Scott, *Electrochemical process engineering: a guide to the design of electrolytic plant*, Plenum Press, 1995.
- [7] W.R. Parrish, J. Newman, Current Distribution on a Plane Electrode below the Limiting Current, *Journal of The Electrochemical Society*, **116** (1969) 169-72.
- [8] C. Wagner, Theoretical Analysis of the Current Density Distribution in Electrolytic Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **98** (1951) 116-28.
- [9] W.H. Smyrl, J. Newman, Current Distribution at Electrode Edges at High Current Densities, *Journal of The Electrochemical Society*, **136** (1989) 132-39.
- [10] A.N. Colli, J.M. Bisang, Validation of Theory with Experiments for Local Mass Transfer at Parallel Plate Electrodes under Laminar Flow Conditions, *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (2013) E5-E11.
- [11] A.N. Colli, J.M. Bisang, Evaluation of the hydrodynamic behaviour of turbulence promoters in parallel plate electrochemical reactors by means of the dispersion model, *Electrochimica Acta*, **56** (2011) 7312-18.
- [12] A.N. Colli, R. Toelzer, M.E.H. Bergmann, J.M. Bisang, Mass-transfer studies in an electrochemical reactor with a small interelectrode gap, *Electrochimica Acta*, **100** (2013) 78-84.

- [13] S. Rode, S. Altmeyer, M. Matlosz, Segmented thin-gap flow cells for process intensification in electrosynthesis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **34** (2004) 671-80.
- [14] J. Jorne, Mass Transfer in Laminar Flow Channel with Porous Wall, *Journal of The Electrochemical Society*, **129** (1982) 1727-33.
- [15] S.A. Martínez-Delgado, H.R. Mollinedo P, M.A. Gutiérrez, I.D. Barceló, J.M. Méndez, Performance of a tubular electrochemical reactor, operated with different inlets, to remove Cr(VI) from wastewater, *Computers & Chemical Engineering*, **34** (2010) 491-99.
- [16] J. Esteban Duran, F. Taghipour, M. Mohseni, CFD modeling of mass transfer in annular reactors, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **52** (2009) 5390-401.
- [17] H. Lavelaine de Maubeuge, Calculation of the Optimal Geometry of Electrochemical Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **149** (2002) C413-C22.
- [18] S. Mehdizadeh, J. Dukovic, P.C. Andricacos, L.T. Romankiw, H.Y. Cheh, Optimization of Electrodeposit Uniformity by the Use of Auxiliary Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **137** (1990) 110-17.
- [19] G.A. Prentice, C.W. Tobias, Simulation of Changing Electrode Profiles, *Journal of The Electrochemical Society*, **129** (1982) 78-85.
- [20] J.A. Medina, D.T. Schwartz, Steady - State Characterization of the Uniform - Injection Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, **142** (1995) 451-56.
- [21] J.A. Medina, D.L. Sexton, D.T. Schwartz, Steady - State Characterization of the Uniform - Injection Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, **142** (1995) 457-62.
- [22] H. Schlichting, K. Gersten, *Boundary-Layer Theory, 8th edition*, Springer Verlag, Berlin, 2000.
- [23] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena, 2nd edition*, John Wiley & Son, New York, 2002.
- [24] P. Lessner, J. Newman, Hydrodynamics and Mass Transfer in a Porous - Wall Channel, *Journal of The Electrochemical Society*, **131** (1984) 1828-31.
- [25] H.H.K. Versteeg, W. Malalasekera, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*, Pearson Education Limited, 2007.
- [26] J.H. Ferziger, M. Perić, *Computational Methods for Fluid Dynamics*, Springer London, Limited, 2002.



# Capítulo IX

Conclusiones



## IX.1 Conclusiones finales

El trabajo realizado durante el período de esta tesis doctoral se puede sintetizar en cinco acciones principales:

✓ Se estudió en forma pormenorizada las desviaciones de la idealidad en equipos de ingeniería química tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Ese conocimiento fue volcado a reactores electroquímicos y críticamente comparado con propuestas previas para la representación de estos equipos. De ese modo en esta tesis se proponen procedimientos experimentales apropiados para el estudio de las desviaciones de la idealidad en reactores electroquímicos. Asimismo, se desarrollan expresiones teóricas para correlacionar los datos experimentales y obtener los parámetros que caracterizan la no idealidad. Estos algoritmos, rigurosos o simplificados, fueron confrontados con expresiones teóricas previamente informadas en la literatura. Adicionalmente, se indagó sobre las condiciones de contorno que la bibliografía no informaba y se buscó darle una interpretación teórica, trabajo que permite enriquecer el entendimiento de las situaciones físicas. Se estableció el rango de validez de cada ecuación lo que permitió proponer recomendaciones sobre el uso de la ecuación idónea que permita obtener los parámetros característicos, por ejemplo el número de Peclet, con un error aceptable y con el mínimo tiempo computacional. Por otra parte, esta acción se realizó no solamente con la intención de caracterizar la no idealidad sino también como una herramienta para la detección temprana de fallas o defectos constructivos en los equipos. Ello ha posibilitado la modificación de parámetros, fundamentalmente geométricos, que conducen a aproximar al reactor al modelo ideal de flujo pistón que como es sabido representa la alternativa más eficiente de desempeño de un reactor. En este contexto, la idea que se implementó fue: si un equipo muestra desviaciones de la idealidad, en lugar de modificar el modelo matemático para representarlo hay que transformar el equipo para aproximar al modelo de flujo pistón y así volverlo más eficiente. Es necesario enfatizar que este concepto es aplicable a la ingeniería electroquímica pero no necesariamente

a otros equipos de la ingeniería química. Esto es posible debido a que en electroquímica industrial la sala de electrólisis muestra usualmente una configuración modular formada por una conexión serie-paralelo de celdas. Cada una de ellas puede ser modificada para alcanzar la condición ideal. Debe remarcarse que este concepto es propio de la ingeniería electroquímica, no extrapolable a la ingeniería química en general. Ello muestra que la ingeniería electroquímica en este aspecto tiene una personalidad propia que justifica el tiempo y esfuerzo invertidos en esta tesis para adaptar a esta disciplina los conceptos previos relativos a estudios de la no idealidad.

✓ Se analizó la influencia de las desviaciones de la idealidad sobre el desempeño de un sistema electroquímico recirculante. En él, el reactor electroquímico está asociado a un tanque de almacenaje perfectamente agitado. Esta configuración es frecuentemente empleada en la industria tanto para el tratamiento de efluentes como para la producción de sustancias en cantidades no masivas. Asimismo, en estudios de laboratorio para el desarrollo de procesos electroquímicos constituye un arreglo de interés para la determinación de la constante cinética de la reacción o en particular del coeficiente de transferencia de masa. La actividad realizada en esta tesis sobre este tema permitió establecer condiciones adecuadas de trabajo, determinar el rango de aplicación de las ecuaciones ideales por comparación con las no ideales y discutir el error en la determinación de los parámetros cinéticos.

✓ Se estudió en forma rigurosa aquellas situaciones no contempladas en los estudios anteriores, las desviaciones de la idealidad en reactores electroquímicos con electrodos planos paralelos. Este dispositivo fue seleccionado debido a que es el equipo más frecuentemente usado en la práctica industrial y presenta un perfil de velocidad marcado. Se enfocó el estudio enfatizando su fluidodinámica. En lo atinente a la parte conceptual, se encaró el modelado a partir de las ecuaciones fundamentales que caracterizan las transferencias de masa y cantidad de movimiento, en lugar de usar modelos ideales y luego atender a sus desviaciones. Se desarrollaron ecuaciones que permiten predecir el coeficiente de transferencia de masa local para equipos en régimen laminar con flujo no

desarrollado. Se compararon los resultados teóricos con datos experimentales obteniendo una adecuada concordancia, lo que valida a los algoritmos desarrollados como alternativa para el diseño.

✓ El ítem previo muestra que en reactores electroquímicos con electrodos planos paralelos existe una marcada distribución de la velocidad de reacción a lo largo del electrodo cuando ocurre una reacción influenciada por la transferencia de masa. Para corregir este defecto en esta tesis se han realizado tres acciones:

i) Incorporación de promotores de turbulencia en el espacio interelectrodo. Con ello se consiguió uniformar el coeficiente local de transferencia de masa e incrementar su valor medio, lo cual es fuertemente dependiente del tipo de promotor usado y de su geometría.

ii) Cambiar la geometría del espacio interelectrodo generando un conducto convergente. Esta estrategia incrementa el coeficiente local en la parte central y a la salida del reactor.

iii) Ingreso del flujo de solución en forma perpendicular al electrodo. Esta acción permitió generar una distribución menos abrupta en la entrada del equipo.

Para las acciones ii) y iii) se desarrollaron modelos matemáticos basados en la resolución simultánea de las ecuaciones de transferencia. Estos modelos fueron resueltos numéricamente obteniendo una solución rigurosa o asumiendo hipótesis simplificatorias se obtuvieron soluciones analíticas simples. Nuevamente, la comparación con resultados experimentales permitió corroborar los algoritmos rigurosos y obtener rangos de validez para los modelos simples.

Esta última etapa demuestra que un diseño racional desde la ingeniería es posible aún en un equipo tan conocido y en condiciones bastante usuales. Dicha filosofía de trabajo abre la puerta a innumerables innovaciones, en cuanto a eficiencia en materiales de construcción, condiciones de operación, calidad de producto, etc., cuando las condiciones no son usuales o los equipos no tan simples.

✓ La ejecución de las cuatro acciones precedentes requirieron actividades complementarias extracurriculares. Entre ellas se puede citar:

- i) estudio de procedimientos para la resolución analítica de los modelos matemáticos.
- ii) estudio de métodos numéricos para la solución de los modelos.
- iii) estudio de rutinas computacionales.
- iv) estudio de aspectos vinculados a electrónica que posibilitó la construcción de una plaqueta adquisidora de datos que compite favorablemente con alternativas comerciales.

Considero que las acciones de este ítem contribuyen a potenciar mi desempeño futuro tanto para el diseño racional de reactores electroquímicos como para la obtención de información experimental que permita establecer la validez de los modelos.

## IX.2 Líneas de investigación que derivan de la presente tesis

Con el objetivo de realizar un estudio sistemático de la influencia de la fluidodinámica en reactores electroquímicos, y teniendo en cuenta lo desarrollado en los capítulos VI a VIII, aún existen mejoras por hacer. Entre ellas, una posible línea de investigación que se deriva es el estudio del flujo de fluidos en múltiples. Como se ha mencionado anteriormente, los reactores electroquímicos muchas veces se diferencian de los químicos en que es posible su construcción modular. Así, es de extrema importancia la alimentación de fluido uniforme en cada módulo, estrategia ya abordada por varios investigadores en años precedentes [1, 2] y utilizadas para la optimización del ingreso en algunos equipos [3, 4].

Adicionalmente, con el conocimiento generado se podrá estudiar la influencia de la fluidodinámica, mediante la medición de la transferencia de masa, sobre la distribución de velocidades de reacción en reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales, ya sea en flujo de única fase líquida como aquellos bifásicos (líquido-gas).

Asimismo, se propone extender la filosofía de trabajo a mediciones de velocidades de reacción en estado no estacionario, observando como influyen los cambios en las diferentes variables involucradas: caudal de trabajo, corriente o potencial aplicado, concentraciones de reactivos y productos en el desempeño de un dado reactor electroquímico.

Una tercera línea de trabajo es el estudio dinámico de los equipos. Cada vez es más importante tener un control estricto de los reactores electroquímicos ante cambios imprevistos en las variables involucradas, idea escasamente explorada hasta la actualidad.

El estudio propuesto permitirá obtener unidades nuevas más compactas y eficientes, optimizar las existentes y finalmente concebir ecuaciones válidas para el diseño, optimización o control industrial de estos dispositivos.

### IX.3 Referencias bibliográficas

- [1] A. Acrivos, B.D. Babcock, R.L. Pigford, Flow distributions in manifolds, *Chemical Engineering Science*, **10** (1959) 112-24.
- [2] J. Wang, Theory of flow distribution in manifolds, *Chemical Engineering Journal*, **168** (2011) 1331-45.
- [3] C. Renault, S. Colin, S. Orieux, P. Cognet, T. Tzedakis, Optimal design of multi-channel microreactor for uniform residence time distribution, *Microsystem Technologies*, **18** (2012) 209-23.
- [4] C. Renault, J. Roche, M.R. Ciomag, T. Tzedakis, S. Colin, K. Serrano, O. Reynes, C. André-Barrès, P. Winterton, Design and optimization of electrochemical microreactors for continuous electrosynthesis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **42** (2012) 667-77.