



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

Facultad de Química

TOPICOS INTRODUCTORIOS DE
INGENIERIA ELECTROQUIMICA

Trabajo Monográfico de Actualización

Que para obtener el Título de

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

MA. DE LA LUZ ALONSO VARGUEZ

México, D. F.

1991

FALLA DE CRIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

Introducción	1
Capítulo I. Procesos Electroquímicos	
1.1 Aluminio	8
1.2 Magnesio	12
1.3 Sodio	17
1.4 Cloratos y percloratos	19
1.5 Cloro y sosa cáustica	25
Capítulo II. Celdas electroquímicas de Proceso	
2.1 Transporte de Masa	33
- transporte de masa para el disco rotatorio	38
- transporte de masa para una placa plana en solución infinita dentro de un canal de flujo	41
- transporte de masa en electrodos tridimensionales	44
2.2 Transporte de Carga	55
- distribución de corriente	55
- distribución de corriente primaria	56
- distribución de corriente secundaria	60
- distribución de corriente terciaria	62
- teoría de semejanza y distribución de corriente	64
2.3 Cinética Electroquímica	70
- reactor electroquímico por lotes	76
- celdas con electrodos de lecho empacado y fluidizado	83
- unidades de celda formadas con múltiples placas paralelas	89
2.4 Diseño de Celdas Electroquímicas	93
- diseño del reactor electroquímico	95
- clasificación de los diseños de celdas industriales	103
- la futura tecnología en el diseño de una celda	116
Capítulo III. Economía de la Producción Electroquímica	
3.1 La energía como factor económico de la producción electroquímica	120
- calculo del factor de energía para una celda	120
- comparación de la eficiencia de energía para diferentes procesos	121

3.2 Celdas Electroquímicas Comerciales	124
- celdas de mercurio	124
- celdas de diafragma	129
- celdas de membrana	132
- celdas de clorato	135
Conclusiones	138
Apendices	
A. Fenómenos de transporte	140
A.1 transporte de cantidad de movimiento	140
A.2 transporte de energía	153
A.3 transporte de masa	165
B. Funciones hiperbólicas	174
C. Análisis vectorial	180
C.1 álgebra vectorial	180
C.2 vectores en el sistema coordenado rectangular	185
C.3 derivada de un vector	188
D. Ecuaciones diferenciales	192
D.1 definiciones básicas	192
D.2 ecuaciones diferenciales de primer orden	194
E. Teorema II de Buckingham	199
E.1 análisis dimensional y relaciones básicas	199
E.2 teorema II	199
Glosario	206
Bibliografía	212

I N T R O D U C C I O N

La ingeniería en general es el conjunto de conocimientos y habilidades con base a los cuales, se diseña la infraestructura productiva en un área específica.

La tecnología es la aplicación de la ciencia y la experiencia a la producción de bienes y servicios.

La ciencia es un conjunto, más o menos coherente, de modelos que pretenden explicar la estructura y el comportamiento de la realidad.

Y la electroquímica es la ciencia que estudia las interacciones entre la corriente eléctrica y los sistemas químicos.

Por lo tanto, la ingeniería electroquímica es el conjunto de conocimientos y habilidades mediante los cuales se diseña la infraestructura productiva en el ámbito de la tecnología electroquímica.

La investigación científica elige ciertas condiciones, de tal manera que cada proceso elemental pueda ser estudiado por separado. Es natural encontrar problemas típicos de ingeniería; algunos específicos, otros más generales. Por ejemplo, el problema de transporte de masa en celdas electrolíticas está estrechamente relacionado a el problema de transporte de masa en reactores químicos. Sin embargo, el problema de distribución de corriente en celdas electrolíticas no tiene ninguna analogía directa en ingeniería química. Por lo tanto, el desarrollo de la ingeniería electroquímica se inicia a través de la necesidad que existe de resolver problemas de transporte de masa y distribución de corriente.

El estudio de la ingeniería electroquímica implica el estudio de los elementos que la forman.

Elementos de la ingeniería electroquímica

- Aspectos fundamentales

* Termodinámica

Describe el estado de equilibrio de la interfase electrodo-electrólito.

* Balances de materia y energía

Un balance de materia está determinado por la rapidez de producción, la estequiometría, la eficiencia de corriente y el rendimiento. Un balance

de energía se divide en una parte reversible predecible por la termodinámica y otra irreversible constituida por las pérdidas ohmicas y los sobrepotenciales.

* Cinética

Relaciona la rapidez del paso de corriente a través de la interfase, con las fuerzas impulsoras en ella misma.

* Procesos de transporte

Determinan la rapidez con la cual las especies químicas y la energía pueden alcanzar la región de la interfase.

* Distribución de corriente y potencial

Determinan el flujo de corriente entre los electrodos, y la variación de potencial a lo largo de las superficies.

* Leyes de escala

Estas leyes tienen gran importancia al tratar de ampliar la escala desde un sistema tamaño laboratorio hasta dimensiones industriales.

- Aspectos aplicados

* Diseño de celda y planta

El diseño de una celda es el arte de combinar todos los elementos de la ingeniería electroquímica, además de seleccionar los materiales y geometría adecuada para obtener una unidad productiva.

* Optimización económica

La optimización económica de una celda es bastante amplia, debido a que son necesarias relaciones empíricas aproximadas, juicios, criterios e intuiciones adecuadas. La consideración predominante en el diseño de un nuevo proceso es producir un satisfactorio retorno de la inversión.

* Experimentación en laboratorio y planta piloto

Se recurre a la experimentación en laboratorio o planta piloto, cuando alguno de los aspectos fundamentales o aplicados no pueden ser determinados por un cálculo, o no están reportados en la literatura. Si existen demasiadas dudas o se generan en la fase de diseño puede construirse un prototipo de la celda y mantenerla en operación antes de tener la planta completa.

* Control de proceso

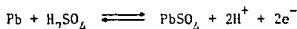
Corrige los posibles malos funcionamientos de la planta.

En general, tanto la parte científica industrial, educativa y política reconocen los aspectos destacados de las contribuciones que la ingeniería electroquímica ha dado al progreso científico y al conocimiento tecnológico. En seguida se mencionarán algunas aplicaciones de la ingeniería electroquímica.

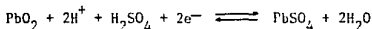
Baterías

Existen una amplia variedad de baterías, para muy diversas aplicaciones, de todas ellas el acumulador plomo ácido es el más conocido. Las reacciones de electrodo son las siguientes:

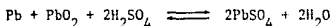
Reacción anódica:



Reacción catódica:



Reacción total:



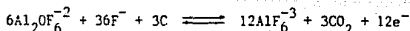
El material negativo está formado por plomo altamente poroso, que promueve una alta rapidez de reacción de un pequeño volumen; se usan aditivos para conservar la estructura porosa durante el ciclo. El material positivo activo es PbO_2 , un semiconductor. Las rejillas que soportan el metal son usadas en ambos electrodos para mantener el material activo en su lugar y conducir la corriente a los sitios reactivos.

El ácido sulfúrico que contiene la batería se consume durante la descarga. La difusión de H_2SO_4 dentro de los electrodos porosos juega un papel importante en la rapidez de descarga. En invierno parece que las baterías se debilitan, aunque después de unos 10 minutos se recuperan; esto se debe a que el ácido sulfúrico fue agotado de los poros y se toma tiempo para volver a difundirse (el coeficiente de difusión se afecta con la temperatura).

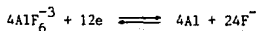
Manufactura de aluminio

El mecanismo de la electrólisis para la producción de aluminio está perfectamente entendido, después de casi un siglo de práctica comercial. Las reacciones son:

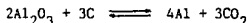
Reacción del ánodo:



Reacción del cátodo:



Reacción total:



El proceso opera con un electrólito fundido a una temperatura elevada, y en el cual es soluble el óxido de aluminio. Los ánodos de carbón se consumen en el proceso y producen abundantes cantidades de productos gaseosos. Muchas celdas son acopladas a rectificadores, en el mismo sitio de la operación, debido a el alto consumo de energía eléctrica.

Electro galvanización

La electro galvanización es un área muy vieja dentro de la electroquímica, ha sido practicada desde hace tanto tiempo que se podría considerar como el origen de la electricidad. Casi todas las personas son portadoras de algún artículo con recubrimiento galvanoplástico: la hebilla de un cinturón, un bolso, un reloj, alhajas, etc. Los medios de comunicación modernos y la nueva tecnología de las computadoras dependen de la fabricación de tableros para circuitos con recubrimiento galvanoplástico.

Entre las más amplias ventajas que ofrece la electro galvanización están las asociadas con la industria automotriz. La electro galvanización moderna está dirigida a proporcionar la adecuada preparación de la superficie, una mayor rapidez de deposición del metal con un cuidadoso proceso de control, un enjuague completo y reutilización del agua, control en el escape de humo y el tratamiento del desperdicio.

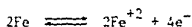
Por razones económicas, es más útil chapear a altas rapidezces para alcanzar mayores volúmenes de producción. Sin embargo, las altas rapidezces de deposición (grandes densidades de corriente) pueden ocasionar un agotamiento de iones metálicos cerca de la superficie sobre la cual se deposita el recubrimiento; esta condición genera depósitos de baja calidad. Por lo tanto, la agitación de la solución es una preocupación muy importante, además de que las grandes densidades de corriente ocasionan una distribución de corriente no uniforme. De esta manera al intentar incrementar la densidad

de corriente se puede inducir una deposición no uniforme muy alta a lo largo de toda la superficie, que se refleja en grandes variaciones en el espesor del chapeado. En conclusión, se puede decir que la aplicación de los principios fundamentales se deben realizar en un panorama económico restringido con el fin de alcanzar un mayor orden de producción.

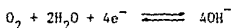
Corrosión

Es sorprendente el costo de los materiales que se pierden por corrosión (en 1975 el costo de corrosión en E.U. fue de 70 000 000 000 de dólares). Los productos de la corrosión proceden de una amplia variedad de rutas, de las cuales las siguientes reacciones electroquímicas son las típicas:

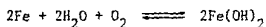
Reacción del ánodo:



Reacción del cátodo:



Reacción total:



Esto es herrumbre de hierro en presencia de aire húmedo.

Para la protección contra la corrosión se usan frecuentemente aleaciones especiales, tales como el acero inoxidable. Existen muchos tipos de aceros inoxidables pero generalmente contienen níquel (Ni), cromo (Cr) y hierro (Fe); debido a que estos elementos promueven la formación de una película que protege la superficie, la cual retarda la rapidez de disolución anódica en gran cantidad. Por lo tanto, la ingeniería de los sistemas corrosivos es importante.

La corrosión en grietas generalmente ocurre bajo juntas, bajo la lamina de un canal o en una ranura. El transporte por difusión de reactivos y productos es lento en la región de la grieta. De esta manera la composición en el interior de la grieta es significativamente diferente que la exterior, y bajo ciertas condiciones se puede inducir una rapidez de corrosión extremadamente alta. La iniciación de la corrosión en grietas es atribuida a procesos de transporte en la grieta junto con características metalúrgicas de metal.

Finalmente, se puede decir que en el desarrollo de la ingeniería electroquímica como ciencia es necesario obtener relaciones de significado general. Para cumplir este objetivo es conveniente realizar los cálculos teóricos correspondientes que expliquen el comportamiento de un sistema particular. Por esta razón, en los últimos años se han incrementado las investigaciones teóricas sobre transferencia de masa y distribución de corriente.

En general, los cálculos teóricos siempre están basados en ciertas suposiciones, las cuales pueden o no cumplirse. Por lo tanto, son necesarias las investigaciones experimentales para encontrar hasta qué punto las suposiciones usadas se cumplen; y así poder predecir el comportamiento de un sistema con suficiente confiabilidad.

El aplicar los resultados obtenidos de un grupo de condiciones experimentales a otro, es necesario para conocer el significado de las variables independientes. Por ejemplo, los datos de transferencia de masa para un electrodo vertical de una determinada altura, pueden ser aplicados a un electrodo de diferente altura, si se conserva la relación.

Después de identificar las variables independientes es posible obtener datos de significado general considerando otras investigaciones experimentales.

En conclusión, es muy necesario el conocimiento teórico. Por esta razón es importante señalar que los ingenieros electroquímicos deben conocer las investigaciones teóricas y experimentales que se realizan día a día. A partir de estas nuevas ideas, entrar probablemente en una nueva investigación (teórica y de laboratorio), con el objeto de mejorar o desarrollar nuevos procesos.

LA TECNOLOGIA ELECTROQUIMICA

La tecnología electroquímica es la aplicación de la ciencia y la experiencia a la producción, por vía electroquímica, de bienes o servicios.

La producción por vía electroquímica implica:

I Procesos electroquímicos

II Celdas electroquímicas de proceso

III Economía de la producción electroquímica

CAPITULO I

1 PROCESOS ELECTROQUIMICOS

Los procesos electroquímicos proporcionan una gran variedad de los productos usados por la sociedad moderna: aluminio, magnesio, sodio, cloro, hidróxido de sodio, cloratos y percloratos, por mencionar algunos. El incremento en la demanda que tienen estos procesos hace necesario el empleo de técnicas electroquímicas mejores y de mayor aplicación, así como también de celdas más grandes y eficientes, que beneficien la economía del proceso. Considerando que los procesos electroquímicos consumen energía eléctrica para dar lugar a reacciones químicas, es importante señalar que el costo de energía eléctrica es menor, comparado con otras formas de energía.

Una amplia perspectiva sobre las técnicas de ingeniería electroquímica que se aplican a los procesos industriales es la siguiente:

Estudios de laboratorio y planta piloto.

↳ Exploratorio

* Dirigido

* Pequeña escala.

Diseño de celda y proceso.

* Técnicas empíricas

* Modelos matemáticos.

Operación de proceso.

Medición y control de proceso.

En general, existen tres importantes aspectos que determinan las técnicas usadas en los procesos electroquímicos.

El primer aspecto es que los procesos son de diferentes ordenes, desde aquellos de gran magnitud, hasta los que implican técnicas de laboratorio. En lugar de microgramos o gramos de material de un laboratorio, la planta industrial puede tener una producción de cientos de toneladas por día. El segundo aspecto es que los procesos industriales son enormemente complejos comparados a los experimentos de laboratorio. En una investigación científica, se eliminan algunas variables, en cambio en un proceso electroquímico por fuerza hay que considerar simultáneamente variables termodinámicas, cinéticas, de procesos de transporte, de distribución de corriente, de control del proceso, de relaciones de trabajo, de finanzas, económicas y así sucesivamente.

El tercero y más importante es que en los procesos industriales se debe obtener una utilidad satisfactoria y la restitución de la inversión. Si un proceso no puede reunir este criterio, la planta no es construida. Después de todo lo anterior, se puede definir un proceso electroquímico como:

"La conversión de energía eléctrica a química, generalmente a gran escala, con una densidad de corriente relativamente alta y bajo operación continua, donde se obtienen los productos que son consumidos por la sociedad para producir una utilidad y la restitución de la inversión".

A continuación se dará una descripción general de cinco procesos electroquímicos industriales importantes.

PROCESOS ELECTROQUÍMICOS INDUSTRIALES

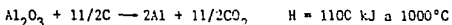
1.1 ALUMINIO

El aluminio es el metal más abundante en el mundo. Constituye el 8% de la porción sólida de la corteza terrestre.

El aluminio metálico fue obtenido en forma pura, por primera vez, en 1825, por Oersted, quien calentó el cloruro de aluminio con una amalgama de potasio y mercurio. En 1854, Henri Sainte-Claire Deville produjo aluminio a partir de cloruro de sodio-aluminio, calentándolo con sodio metálico. El proceso funcionó durante unos 35 años y el metal se vendía a 220 dólares el kilogramo. Ya para 1886 el precio se había reducido a 17 dólares el kilogramo. En 1886, Charles Hall produjo el primer aluminio por el proceso actual, a gran escala; esto es, la electrólisis de la alúmina en un baño de criolita fundida. En el mismo año, Paul Heroult obtuvo una patente francesa por un proceso similar al de Hall. En 1893, la producción de aluminio había aumentado ya tan rápidamente por el método de Hall que el precio se había desplomado hasta 4.40 dólares el kilogramo. La industria creció en forma segura, basada firmemente en los mercados nuevos y en aumento creados, sobre todo, por sus propios estudios sobre las propiedades del aluminio y las rutas de consumo económico de este nuevo metal.

Proceso

El aluminio metálico se obtiene por reducción electrolítica de la alúmina pura en un baño de criolita fundida. El cambio de entalpía relacionado con la reacción



es equivalente a 20.3 MJ de energía por kilogramo de aluminio producido. Sin embargo, en la práctica se emplea algo de energía para llevar a los reactantes a la temperatura adecuada, y pierde algo en el calor sensible de los productos. Se forma un poco de monóxido de carbono en la reacción y esto aumenta la H positiva que representa, en la práctica, hasta entre 47.5 y 71.4 MJ/kg. En consecuencia, este metal no puede obtenerse en forma económica.

El carbón para la reducción proviene del ánodo, y se requiere entre 0.5 y 0.6 kg de carbón por kilogramo de metal. Aunque la cantidad teórica requerida por la ecuación es 0.33 kg, el dióxido de carbono desprendido contiene entre 10 y 50% de monóxido de carbono, por lo que se requiere más en la práctica.

Las celdas electrolíticas son contenedores gigantes de acero en forma de caja. Dentro de cada uno hay un compartimiento catódico recubierto con una mezcla apisonada de brea y carbón de antracita o coque, cocida ahí mismo por el paso de la corriente eléctrica, o con bloques catódicos precocidos pegados unos con otros. Esta cavidad del compartimiento catódico puede tener entre 30 y 50 cm de profundidad, y hasta 3 m de ancho y 9 m de largo, dependiendo del tipo de celda y de la carga para la que fue diseñada. El espesor del recubrimiento de la cavidad varía entre 15 y 25 cm en los lados, y entre 26 y 46 en el fondo. El aislamiento térmico, que consiste en ladrillo refractario, bloques de asbesto, u otros materiales semejantes, se coloca entre el recubrimiento de la cavidad y la celda de acero. En el área del fondo del recubrimiento de la cavidad se empotran unas barras grandes, de acero, que sirven como colectores de corriente catódica, y continúan hacia afuera a través de unas aberturas en la coraza para conectarse con la barra del cátodo. Los recubrimientos de las celdas duran entre 2 y 4 años.

Cuando ocurre una falla, por lo general es resultado de la penetración del metal hacia los colectores catódicos, a los que disuelve, o de la penetración de metal hacia fuera de la coraza de acero, donde se escapa alrededor de los colectores. Todo el recubrimiento, el aislamiento y el conjunto colector,

se reemplazan entonces.

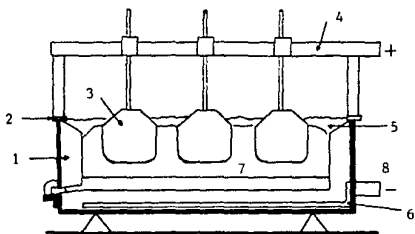
En el proceso Hall-Heroult se utilizan dos tipos de celdas, las que tienen ánodos múltiples precocidos (fig. 1.101), y las de ánodo autococido o ánodo Soderberg. En ambos tipos, los ánodos están suspendidos en una superestructura que se extiende sobre la cavidad de la celda, y están conectados a una barra colectora anódica móvil, de modo que se puede ajustar su posición vertical. Los bloques de ánodos precocidos se fabrican a partir de una mezcla de coque de petróleo de baja ceniza, calcinado, y alquitrán o brea; se forman en prensas hidráulicas y se cuecen hasta 1100°C .

Las celdas anódicas de Soderberg (fig. 1.102) tienen un solo ánodo grande que ocupa la mayor parte de la cavidad de la celda. El ánodo está encerrado en una caja de acero, abierta, con lados verticales a través de los cuales se sumerge en el electrólito. Cuando las celdas se ponen a funcionar por primera vez, se llevan a la temperatura de operación por medio de calentamiento con resistencias eléctricas; los ánodos se ponen en contacto con una capa de partículas de coque en el fondo de la cavidad de la celda y se hace pasar corriente en corto circuito a través de la celda hasta alcanzar la temperatura que se desea. Se añaden materiales al electrólito en la cavidad de la celda alrededor de los ánodos; a medida que estos materiales se funden en forma gradual, se van elevando los ánodos para poner la celda en operación. Normalmente, la distancia ánodo-cátodo es de más o menos 5 cm. El electrólito fundido consiste principalmente en criolita (3NaF AlF_3) además de algún exceso de AlF_3 de 6 a 10% en peso, de CaF_2 , y de 2 a 6% de Al_2O_3 .

El control de la composición del electrólito es una operación importante en el proceso de producción del aluminio. Ya que el punto de fusión de la criolita pura es de 1009°C , el electrólito contiene espatofluor (CaF_2) y algo de AlF_3 en exceso y, junto con la alúmina disuelta, reduce la temperatura de fusión lo suficiente para permitir que las celdas se operen en el intervalo de 940 a 960°C . El exceso de AlF_3 mejora también la eficiencia de la celda.

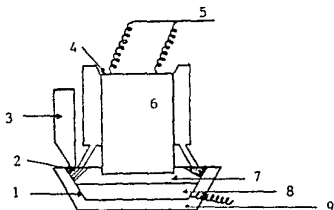
Durante la operación de la celda se forma una costra congelada en la superficie del baño fundido. Se añade alúmina encima de la costra, en donde se precalienta y se elimina su agua absorbida mecánicamente. La costra se rompe periódicamente y la alúmina se agita dentro del baño para mantener una concentración de 2 a 6%. El requerimiento teórico es 1.89 kg de alúmina por

Fig. 1.101 Diagrama transversal de un recipiente de reducción de aluminio.



- | | |
|----------------------------|--|
| 1 Recubrimiento de carbón. | 5 Costra congelada de electrolito y alúmina. |
| 2 Aislante eléctrico. | 6 Placa colectora. |
| 3 Anodo de carbón. | 7 Electrolito fundido. |
| 4 Barra colectora. | 8 Aluminio fundido. |

Fig. 1.102 Modificación de la celda Soderberg.



- | | | |
|---------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 1 Cátodo. | 4 Brea fresca del ánodo. | 7 Electrolito. |
| 2 Costra. | 5 Energía. | 8 Aluminio. |
| 3 Cargador mecánico de alúmina. | 6 Anodo auto-cocido. | 9 Aislante del calor. |

kilogramo de aluminio; en la práctica, el número real es aproximadamente 1.91.

Los productos finales son la liberación de oxígeno en el ánodo y el depósito de aluminio metálico en el cátodo. El oxígeno se combina con el ánodo de carbono para formar CO y CO₂, predominando el CO₂.

1.2 MAGNESIO

El magnesio es un metal muy ligero, blanco plateado, que se utiliza mucho en el campo industrial. El magnesio es el octavo elemento en abundancia en el mundo. Las materias primas se encuentran distribuidas ampliamente en todo el globo, en particular si se considera que el agua de mar es una fuente práctica y muy importante de compuestos de magnesio. Los principales son dolomita (CaCO₃·MgCO₃), la magnesita (MgCO₃) y la carnalita (MgCl₂·KCl·6 H₂O). Un kilómetro cúbico de agua de mar contiene 1.3 X 10⁶ t de magnesio.

Aunque el magnesio metálico fue aislado por vez primera por Bussy, en 1829, su existencia fue descubierta por Davy en 1808. Todavía hasta 1918 casi todo el magnesio que se producía era utilizado para obtener fogonazos en fotografía, y en pirotecnia. La investigación intensiva produjo muchos usos nuevos para el magnesio. En 1930 se fabricaba en moldeados complicados, en láminas y forjaduras, y también se perfeccionó un método para soldarlo. Durante la Segunda Guerra Mundial y después, se desarrollaron aleaciones de magnesio sumamente resistentes y de poco peso, de gran importancia para la industria aeronáutica. La producción de magnesio se expandió en forma extraordinaria. Las aleaciones comunes de magnesio son AZ91B: Al 6.5%, Mn 0.2%, Zn 3%, y el restante magnesio para fundiciones al troquel a presión; y AZ31: Mn 1.5% y el restante magnesio para productos forjados.

Proceso

El cloruro de magnesio se obtiene 1) de las salinas, 2) de los pozos de salmuera y 3) de la reacción entre el hidróxido de magnesio (de agua de mar o de dolomita) y el ácido clorhídrico (fig. 1.201). A través del proceso Dow (compañía Dow Chemical en Freeport y en Velasco, Tex), se obtiene magnesio electrolizando cloruro de magnesio obtenido de agua de mar, y utilizando conchas de ostras para la cal que se requiere. Las conchas de ostras, que son carbonato de calcio, casi puro se calcinan hasta obtener cal, que se

ELECTROLISIS DEL CLORURO DE MAGNESIO

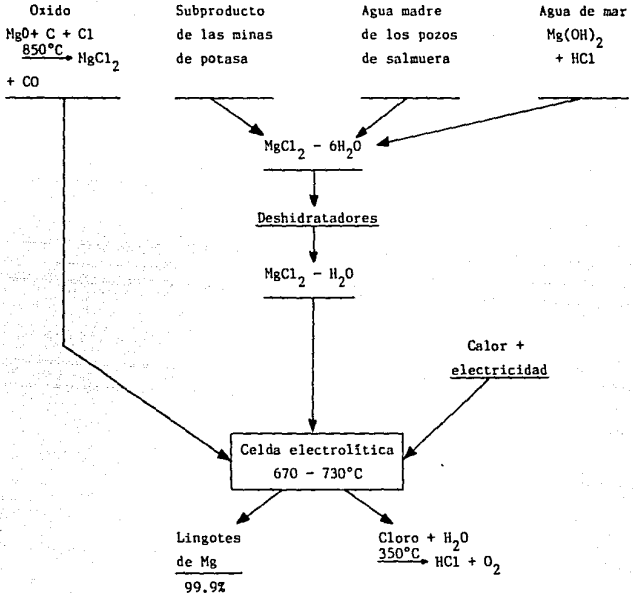


Fig. 1.201 Esquema del proceso para la producción de magnesio metálico.

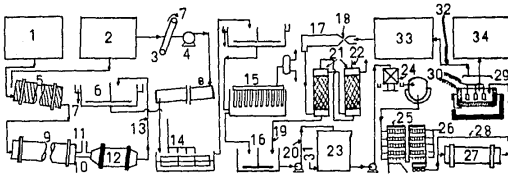


Fig. 1.202 Obtención de magnesio metálico a partir de agua de mar. Proceso Dow.

- 1 Conchas de ostras.
- 2 Agua de mar.
- 3 Malla
- 4 Bomba.
- 5 Lavador de conchas.
- 6 Espesador.
- 7 Deshecho.
- 8 Canal.
- 9 Horno rotatorio.
- 10 Cal.
- 11 Combustible.
- 12 Apagador.
- 13 Lechada de cal.
- 14 Floculador.
- 15 Filtro tipo Moore.
- 16 Tanque de neutralización.
- 17 Quemador.
- 18 Gas natural.
- 19 HCl 10%
- 20 $MgCl_2$
- 21 Absorbedor de HCl
- 22 H_2O
- 23 Evaporador de calentamiento
directo.
- 24 Filtros.
- 25 Secador de repisa.
- 26 Gases calientes.
- 27 Secado rotatorio.
- 28 Reciclaje.
- 29 Celdas de Mg
- 30 Energía.
- 31 Gas
- 32 Cl_2 reciclado.

- 33 Cl₂ de reemplazo de la planta de NaOH
- 34 Llingotes de magnesio metálico.

apaga y se mezcla con el agua de mar, precipitando así hidróxido de magnesio (fig. 1.202). Este hidróxido de magnesio se filtra y se trata con ácido clorhídrico preparado a partir del cloro desprendido en las celdas. Esto forma una solución de cloruro de magnesio que se evapora para obtener cloruro de magnesio sólido en evaporadores de calentamiento directo, seguido por el secado en repisas. El cloruro tiende a descomponerse por el secado. Después de la deshidratación, el cloruro de magnesio es alimentado a las celdas electrolíticas, en donde se descompone en metal y gas cloro. Estas celdas son grandes recipientes de acero recubiertos con cerámica de 1.5 m de ancho, 3.3 m de largo y 1.8 m de profundidad, con capacidad aproximada de 9 ton. de cloruro de magnesio y sales fundidos. Las partes internas de las celdas actúan como cátodo, y se tienen 22 ánodos de grafito suspendidos en forma vertical desde la parte superior de la celda. El arreglo es muy semejante al de la celda de sodio Down. Se añade cloruro de sodio al baño para disminuir el punto de fusión y también para aumentar la conductividad. Las sales se mantienen fundidas por medio de la corriente eléctrica utilizada para extraer el magnesio, además de calor externo obtenido de los hornos externos calentados con gas. La temperatura usual de operación es 710°C, que es suficiente para fundir el magnesio (p.f. 651°C).

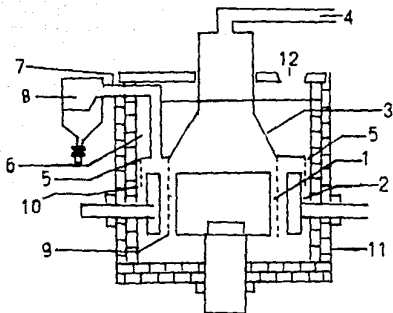
Los requerimientos de energía son 63.4 MJ/kg de magnesio producido. El magnesio fundido es liberado en el cátodo y sube a la superficie del baño, donde unos canales lo llevan a los pozos de metal que están frente a la celda. Se extrae magnesio metálico con 99,9% de pureza.

1.3 SODIO

El sodio es un metal blanco plateado, muy activo. Reacciona violentamente con el agua y por lo general se preserva en contenedores bajo una cubierta de nitrógeno o, lo que es menos satisfactorio, bajo keroseno seco. Anualmente se utilizan alrededor de 60 000 t de sodio en la manufactura de tetraetilo y tetrametilo de plomo, y el resto se emplea en la reducción de los metales (en particular, del titanio), Na_2O_2 , desincrustación metálica, colorantes, productos farmacéuticos y herbicidas.

Proceso

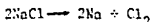
El método más importante de preparación de sodio es la electrólisis del



- 1 Anodo de grafito
- 2 Cátodo de hierro
- 3 Domo para coleccionar cloro
- 4 Tuberia para extraer el cloro
- 5 Colector anular de sodio
- 6,7 Tuberías para conducir el sodio al recipiente
- 8 Recipiente de sodio
- 9,10 Mallas metálicas soportadas por el domo, sirven para separar los productos de la celda
- 11 Coraza de la celda hecha de acero y recubierta con ladrillos refractarios
- 12 Puerta de carga para la sal
- 13 Nivel del baño.

Fig. 1.301 Celda de sodio de Dow.

cloruro de sodio fundido. La reacción incluida es:



La celda para esta electrólisis consiste en una caja de acero cerrada, rectangular, recubierta con material refractario (fig. 1.301). El ánodo está hecho de carbón y el cátodo de hierro. El ánodo y el cátodo se disponen en compartimientos separados para facilitar la recuperación del sodio y del cloro. El cloruro de sodio tiene un punto de fusión elevado (804°C), pero se le añade cloruro de calcio para bajarlo, y la celda se opera a 600°C. El electrólito está formado por 33,2% de cloruro de sodio y 66,8% de cloruro de calcio. La temperatura más baja aumenta la vida del recubrimiento refractario de la celda, facilita la recolección del cloro y evita que el sodio forme una niebla que es difícil recuperar. En el cátodo se colecta una mezcla de sodio y calcio, pero la solubilidad del calcio en el sodio disminuye con la disminución en la temperatura, de modo que los cristales de calcio, que son más pesados y que se forman a medida que la mezcla se enfría, se asientan en el baño. El sodio crudo se filtra a 105 o 110°C, y se obtiene sodio de una pureza de 99,9%. Este se hace correr fundido dentro de un tanque lleno de nitrógeno, se deja solidificar y se embarca.

1.4 CLORATOS Y PERCLORATOS

El clorato de sodio se fabrica en grandes cantidades (alrededor de 258 000 t en 1981). Cerca de la mitad de la producción se emplea en el blanqueado de pulpa, y el resto se utiliza en impulsores sólidos para cohetes (a través de perclorato de amonio), en herbicidas, defoliadores, y el perclorato de potasio para explosivos.

Proceso

El clorato de sodio se produce por electrólisis de una salmuera saturada y acidulada, mezclada con dicromato de sodio (más o menos 2 g/L) para reducir la acción corrosiva del ácido hipocloroso presente. En la figura (1.401) se muestran los pasos esenciales en la manufactura de este producto químico. La solución de salmuera se hace a partir de agua blanda o de condensado del evaporador, y sal de roca purificada de calcio y magnesio. La celda rectangular de acero se llena con la solución de salmuera o con una solución

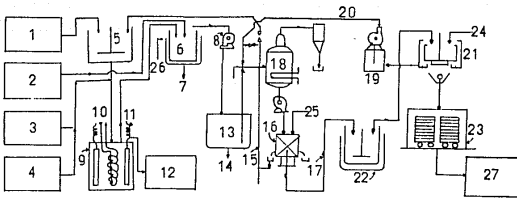


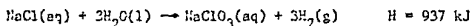
Fig. 1.401 Diagrama de flujo para la manufactura de clorato de sodio.

- 1 Cloruro de sodio
- 2 Cloruro de bario
- 3 HCl diluido
- 4 Dicromato de sodio
- 5 Disolvedor y saturador
- 6 Asentador
- 7 Salida
- 8 Bomba
- 9 Celda electrolítica
- 10 Agua
- 11 Corriente directa
- 12 Hidrógeno
- 13 Filtro
- 14 Agotado
- 15 Solución de sal recuperada
- 16 Filtro
- 17 Clorato concentrado
- 18 Evaporador
- 19 Sumidero
- 20 Licor madera y primeros lavados
- 21 Centrífuga
- 22 Enfriador y cristalizador
- 23 Secador de charolas
- 24 Agua de lavado
- 25 Vapor de agua
- 26 Vapor
- 27 Clorato de sodio.

- 1 Cloruro de sodio
- 2 Cloruro de bario
- 3 HCl diluido
- 4 Dicromato de sodio
- 5 Disolvedor y saturador
- 6 Asentador
- 7 Salida
- 8 Bomba
- 9 Celda electrolítica
- 10 Agua
- 11 Corriente directa
- 12 Hidrógeno
- 13 Filtro
- 14 Agotado
- 15 Solución de sal recuperada
- 16 Filtro
- 17 Clorato concentrado
- 18 Evaporador
- 19 Sumidero
- 20 Licor madera y primeros lavados
- 21 Centrífuga
- 22 Enfriador y cristalizador
- 23 Secador de charolas
- 24 Agua de lavado
- 25 Vapor de agua
- 26 Vapor
- 27 Clorato de sodio.

de sal recuperada, hecha a partir de clorato que contiene sal recuperada, disuelta en el condensado del evaporador. Los electrodos son grafito y acero para las celdas pequeñas, grafito y grafito para las celdas más grandes, y en los nuevos diseños de celdas, ánodos dimensionales estables (ADE) de titanio recubierto.

Los ánodos mejorados dan como resultado altas eficiencias de celda y densidades de corriente mucho mayores. Los productos de la electrólisis son, en realidad, hidróxido de sodio en el cátodo y cloro en el ánodo, pero como no hay diagrama en la celda, hay una mezcla y se forma hipoclorito de sodio, que es oxidado entonces hasta clorato. La reacción global es:



El licor acabado de la celda se bombea a unos tanques en donde se calienta con vapor vivo a 90°C para destruir cualquier hipoclorito que pueda estar presente. El licor se analiza para determinar el contenido de cromato, y se introduce la cantidad requerida de cloruro de bario para precipitar casi todo el cromato presente. El lodo de grafito de los electrodos y el cromato de bario se sedimentan en el fondo del tanque, y el licor claro se bombea a través de un filtro hacia los tanques de almacenamiento del evaporador. El licor en el tanque de almacenamiento se neutraliza con carbonato de sodio y se evapora en un evaporador de doble efecto hasta que contiene aproximadamente 750 g/L de clorato de sodio. Después de la evaporación, el licor se deja sedimentar para extraer el cloruro de sodio, que constituye la sal recuperada, y el clorato, para ser empleado de nuevo. El líquido sedimentado se filtra y se enfría. Los cristales de clorato de sodio que se separan, se pasan a una centrifuga y se secan.

El perclorato de potasio se obtiene por conversión del clorato de sodio en perclorato de sodio en unas celdas electrolíticas de acero, que tienen ánodos de platino. La solución filtrada de cloruro de potasio se añade al perclorato de sodio, precipitando cristales de perclorato de potasio, que son centrifugados, lavados y secados. El licor madre contiene ahora cloruro de sodio, que puede utilizarse como alimentación de la celda para la manufactura del clorato de sodio. El perclorato puede producirse también por electrólisis de soluciones de cloruro de potasio (fig. 1.402).

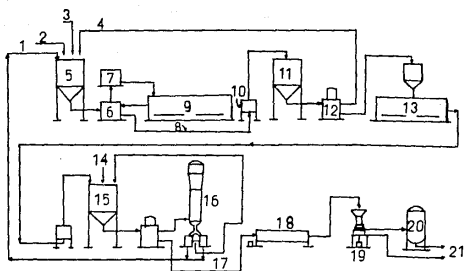
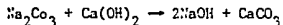


Fig. 1.402 Diagrama de la producción de clorato y perclorato.

- 1 NaCl (sólido)
- 2 HCl
- 3 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 4 Aguas madres
- 5 Disolución
- 6 Tanque colector
- 7 Alimentador
- 8 Solución de NaClO_4
- 9 Pilas de clorato
- 10 Filtro
- 11 Cristalizador de clorato
- 12 Centrifuga
- 13 Pilas de perclorato
- 14 Solución de KCl
- 15 Cristalizador de perclorato
- 16 Evaporador
- 17 Perclorato sólido
- 18 Desecador
- 19 Pulverizador
- 20 Precipitador del polvo
- 21 Perclorato acabado.

1.5 CLORO Y SOSA CAUSTICA

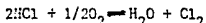
La sosa cáustica se obtenía originalmente por caustificación de cargas de carbonato Le Blanc, con cal:



dependiendo del hecho de que el carbonato de calcio es casi insoluble en soluciones cáusticas.

La producción electrolítica de la sosa cáustica ya era conocida en el siglo XVIII, pero no fue sino hasta 1890 que la sosa fue realmente producida en esta forma para consumo industrial. Hasta un poco antes de la Primera Guerra Mundial, la cantidad de sosa cáustica como un coproducto del cloro obtenido por el proceso electrolítico era casi despreciable comparada con la que se producía a partir del carbonato de sodio por caustificación con cal. Sin embargo, en 1940 la sosa electrolítica comenzó a exceder a la de cal-carbonato, y en 1962 esta última había desaparecido casi por completo.

La primera patente relacionada con un uso industrial del cloro data de 1799 (un cuarto de siglo después de su descubrimiento) y era para blanqueado. El cloro se hacía a partir de ácido clorhídrico por el proceso Deacon, que no tiene un equilibrio satisfactorio:



También se utilizaba el proceso Weldon, que consistía en la oxidación de HCl por el bióxido de manganeso, de precio elevado.

El desarrollo de equipos de alta capacidad para la generación de corriente eléctrica directa, hacia fines del siglo XIX, hizo obsoleto al proceso de caustificación y a mediados del siglo actual, más del 99% del cloro mundial se producía por el proceso electrolítico. La figura (1.501) muestra el gran empleo que tienen el cloro y la sosa cáustica.

Proceso

El cloro y la sosa cáustica se producen, casi totalmente, por la electrólisis de soluciones acuosas de cloruros de metales alcalinos, o a partir de cloruros fundidos. La electrólisis de salmueras produce cloro en el ánodo, e hidrógeno, junto con el hidróxido alcalino, en el cátodo. Si el cloro y el hidróxido alcalino son los productos finales, el diseño de la celda debe ser tal que impida que se mezclen. (figura 1.502).

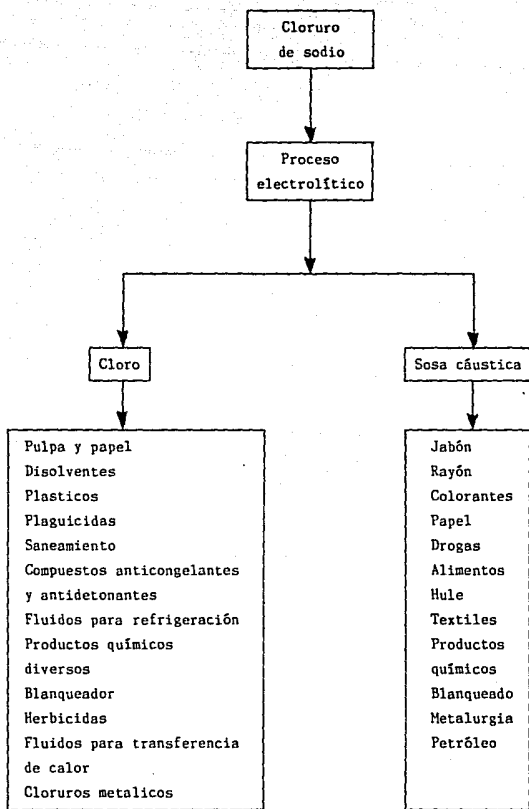


Fig. 1.501 Diagrama de las aplicaciones del cloro y la sosa cáustica

Actualmente, en la industria se emplean tres tipos de celdas para la obtención de cloro y sosa, celda de diafragma, celda de membrana y celda de mercurio.

Purificación de la salmuera. Todos los compuestos de calcio, hierro y magnesio tienden a obturar los diafragmas. La precipitación con carbonato de sodio y con sosa cáustica es una práctica común. Se requiere tratamiento adicional con fosfatos y aun con otras sustancias todavía no divulgadas para las celdas de membrana. Los sulfatos pueden ser eliminados por tratamiento con cloruro de bario. La salmuera se calienta a expensas de otras corrientes para reducir los requerimientos de energía.

Electrólisis de la salmuera. Independientemente del tipo de celda que se emplee, se requieren entre 3.0 y 4.5 V por celda. Cuando las celdas se conectan en paralelo y se proporciona un voltaje bajo a cada una, se dice que la conexión es monopolar. Cuando las celdas se conectan en serie, lo que permite la generación y el uso de energía a voltajes más elevados, se dice que la celda es bipolar.

Evaporación y separación de la sal. Las celdas de diafragma descargan una salmuera que contiene alrededor de 11% de NaOH y 15% de NaCl. Cuando se concentra hasta 50% de NaOH, en evaporadores de tubos de níquel de efecto múltiple, la mayor parte de la sal se cristaliza y puede extraerse para ser reciclada. Cuando no es objetable la presencia de sal al 1%, esta solución al 50% se vende como sosa de grado comercial estándar. Una solución de sosa concentrada hasta un 73% reduce los costos de embarque, pero aumenta en gran medida los problemas de carga y de descarga debido a que el elevado punto de fusión del material concentrado hace necesario el calentamiento con vapor, tanto de las tuberías como de los carros-tanque. Los puntos de fusión son: para la solución al 50%, 12°C; para la de 73%, 65°C.

Las celdas de membrana producen un cáustico que es mucho más concentrado que el de las celdas de diafragma (28 a 40%) y que contiene muy poco cloro, por lo que se requiere menos evaporación o tratamiento.

No se necesita evaporación para producir una solución al 50% cuando se utilizan celdas de mercurio.

Evaporación final. La solución al 50% de sosa enfriada y sedimentada, puede concentrarse en un evaporador final de un solo efecto o en un evaporador alto, hasta 70 o 75% de NaOH. Este cáustico muy fuerte debe manejarse en tuberías calentadas con vapor para evitar la solidificación y se envía a

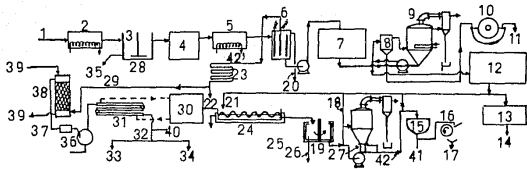


Fig. 1.502 Diagrama de flujo para la purificación de sosa cáustica y cloro, mediante una celda de diafragma.

- 1 Salmuera
- 2 Calentador de salmuera
- 3 Productos químicos
- 4 Almacenamiento de salmuera
- 5 Calentador de salmuera
- 6 Celda electrolítica
- 7 Almacenamiento de sosa cáustica diluida
- 8 Separador
- 9 Evaporadores múltiples
- 10 Filtro
- 11 Sal a la salmuera
- 12 Almacenamiento de sosa cáustica concentrada
- 13 Tanque de sedimentación
- 14 Ventas de sosa cáustica líquida
- 15 Recipiente de acabado
- 16 Escamador
- 17 Escamas para la venta
- 18 Sosa cáustica no purificada
- 19 Centrífuga
- 20 Salida de hidrógeno
- 21 Sosa cáustica para purificación especial
- 22 Salida de agua
- 23 Enfriador de cloro
- 24 Cristalizador
- 25 Agua de enfriamiento
- 26 Salida de sal
- 27 Evaporación final
- 28 Purificación de salmuera
- 29 Cloro húmedo
- 30 Refrigeración

- 31 Condensador
- 32 Cloro licuado
- 33 Cilindros
- 34 Carros-tanque
- 35 Salida de Ca y Mg
- 36 Tambor de expansión
- 37 Bomba
- 38 Torre de secado
- 39 H_2SO_4
- 40 Gas de escape
- 41 Tambores
- 42 Vapor.

los recipientes de acabado. Otro método de deshidratación de la sosa al 50% es utilizando la precipitación del monohidrato de NaOH. Este monohidrato contiene menos agua que la solución original. La precipitación se logra por adición de amoníaco a la solución al 50%, y esto también purifica la sosa.

Acabado del cáustico en los recipientes. Aunque en algún momento la sosa al 50% se acaba en recipientes de hierro colado de grano fino, calentados a fuego directo, la eficiencia del calor resultaba tan baja que actualmente sólo es correcto manejar NaOH de entre 70 y 75% de esta manera. La temperatura final está entre 500 y 600°C y al hervir se elimina toda el agua, excepto el 1% o menos. Estos recipientes están siendo reemplazados por evaporadores calentados Dowtherm. La sosa cáustica anhidra y caliente se trata con azufre para precipitar hierro, y se deja sedimentar. El producto se bombea por medio de una bomba centrífuga que descarga el material fundido en tanques de acero delgado, o en máquina escamadora.

Todos los tipos de sosa sólida son más caros que las soluciones (alrededor de 50%) y constituyen sólo una pequeña cantidad del mercado total. Gran parte de la manufactura sólida se destina a la exportación, debido a que el ahorro en los costos de embarque es importante.

Purificación especial del cáustico. Parte de las impurezas que causan problemas en la sosa al 50% son hierro coloidal, NaCl y NaClO₃. Con frecuencia, el hierro se elimina tratando el cáustico con carbonato de calcio finamente dividido al 1% en peso, y filtrando la mezcla resultante a través de un filtro de Valdez con un prerrecubrimiento de carbonato de calcio. El cloruro y el clorato se pueden quitar haciendo que la sosa al 50% gotee a través de una columna de solución acuosa de amoníaco al 50%. Este tratamiento produce un cáustico casi tan libre de cloruros y de cloratos como el que se obtiene mediante el proceso del mercurio. Para reducir el contenido de sal de la sosa, necesario para ciertos usos, se enfría a 20°C.

Un proceso estándar para la extracción continua de NaCl y NaClO₃ en soluciones de cáustico al 50% es el de la extracción a contracorriente en columnas verticales con amoníaco del 70 al 95%. Las celdas de mercurio producen sosa cáustica esencialmente libre de sal. Estos métodos de purificación o de manufactura proporcionan sosa cáustica de alto grado con menos de 1% de impurezas (en base anhidra).

Secado del cloro. El cloro caliente desprendido del ánodo arrastra mucho vapor de agua. Primero se enfría para condensar la mayor parte de este vapor y luego se seca con ácido sulfúrico en un lavador o en una torre. Hasta la torre de ácido sulfúrico, el cloro húmedo se debe manejar en políester cloruro de polivinilo o en algún material resistente semejante; después del secado, se puede emplear hierro o acero.

CAPITULO II

2 CELDAS ELECTROQUIMICAS DE PROCESO

Las celdas electroquímicas de proceso son unidades productivas que están integradas dentro de un proceso determinado. El estudio de estas celdas implica la aplicación de los principios fundamentales de ingeniería electroquímica:

Transporte de masa

Transporte de carga

Cinética electroquímica

Diseño de celdas electroquímicas

2.1 TRANSPORTE DE MASA

La rapidez de un proceso electroquímico está determinado por:

- La rapidez con la que los reactivos llegan a la superficie del electrodo.
- La rapidez de separación de los productos finales o intermedios.
- La rapidez de las reacciones en la interfase.

En general, lo que determina la rapidez es una combinación del transporte de masa y las reacciones en la interfase que ocurren al mismo tiempo. A esta combinación se le llama Control Mezclado.

El control mezclado es típico de los procesos en la industria electroquímica. En general, la ingeniería de reacción tiene como objetivo lograr el control del transporte de masa, debido a que ésto permitiría una mayor rapidez de conversión bajo ciertas condiciones hidrodinámicas.

Generalmente la difusión convectiva se puede describir con un sistema de ecuaciones diferenciales. El flux molar de masa \bar{n}_i del reactivo está dado por la ecuación:

$$\bar{n}_i = -D_i \text{grad}C_i + \vec{u} C_i \quad (2.101)$$

si se considera que la migración ionica es despreciable. Esta consideración normalmente es válida para electrolitos de interés industrial, debido a que las soluciones contienen un exceso de electrolito soporte con el objeto de mantener baja la resistencia de la solución. La ecuación (2.101) es una forma de la primera Ley de Fick más el término de convección $\vec{u} C_i$, es decir, el flujo total es igual a la suma del transporte de masa difusional y convectivo. Este flujo se debe introducir en el balance de masa de un elemento

de volúmen, suponiendo que las reacciones químicas están limitadas a la superficie del electrodo.

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = - \operatorname{div} \vec{N}_i \quad (2.102)$$

dando la ecuación diferencial para la difusión convectiva.

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = D_i \quad C_i - \vec{u} \operatorname{grad} C_i \quad (2.103)$$

Esta ecuación representa la segunda Ley de Fick. En el caso de fluidos newtonianos, por ejemplo soluciones muy electrolíticas, el campo de velocidad \vec{v} está dado por la ecuación de Navier-Stokes, que representa la conservación del momentun. La expresión para un fluido incompresible es:

$$\frac{\delta \vec{v}}{\delta t} + \vec{v} (\operatorname{grad} \vec{u}) = - \frac{1}{\rho} \operatorname{grad} p + \nu \Delta \vec{u} + g \quad (2.104)$$

De esta manera el producto de la masa por la aceleración por unidad de volúmen es igual a la suma de todas las fuerzas que actúan sobre este valor (fuerzas hidrostáticas $\operatorname{grad} p$ + fuerzas de fricción interna $\nu \Delta \vec{u}$ + fuerzas externas como la gravedad g). Debe cumplirse la ecuación de continuidad para fluidos incompresibles, basada en la Ley de conservación de la materia:

$$\operatorname{div} \vec{u} = 0 \quad (2.105)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales (2.103 - 2.105) define todos los factores necesarios para descubrir el transporte de masa convectivo. Sin embargo, unicamente puede obtenerse una solución analítica para este sistema de ecuaciones si las condiciones de frontera no son demasiado complejas. Para electrodos de geometrías simples, tales como disco rotatorio, placa plana en corriente libre, flujo por un tubo y electrodo inclinado, existen soluciones analíticas para flujo laminar y en algunos casos también para flujo turbulento.

Para arreglos geométricos complicados y flujo turbulento difícil obtener la solución analítica del sistema de ecuaciones (2.103 - 2.105), en estos casos las relaciones de los parámetros con el coeficiente de transferencia de masa o el espesor de la capa de difusión son descritas por ecuaciones adimensionales generales. Estas ecuaciones que provienen de la Teoría de

Semejanza proporcionan una solución general para el problema de transporte de masa, y en casos especiales las posibles soluciones analíticas de las ecuaciones diferenciales (2.103 - 2.105). Las constantes y exponentes son determinados empíricamente.

El teorema Π en la Teoría de Semejanza, indica que todas las ecuaciones se pueden escribir como una relación entre un grupo de números adicionales. Aplicando el teorema Π , (apéndice E) y considerando que todo proceso de transporte de masa está determinado por las siguientes variables, velocidad u , viscosidad ν , coeficiente de difusión D , coeficiente de transferencia de masa K y una longitud característica L para la geometría del modelo de flujo.

$$\Pi = L K D \nu u \quad (2.106)$$

Los exponentes de las variables deben satisfacer la ecuación donde es dimensional.

Las variables con sus respectivas dimensiones son:

$$\begin{aligned} u &= L T^{-1} \\ \nu &= L^2 T^{-1} \\ D &= L^2 T^{-1} \\ K &= L T^{-1} \\ L &= L \end{aligned}$$

Se determina el número de grupos adimensionales mediante el cálculo:

$$G = \mathcal{V} - \mathcal{D}$$

donde \mathcal{V} = variables y \mathcal{D} = dimensiones.

En este cálculo existen cinco variables que se relacionan entre sí $\mathcal{V} = 5$, y dos dimensiones $\mathcal{D} = 2$, por lo tanto $G = 3$.

Cada término de la ecuación básica adimensional puede escribirse como:

$$L^\alpha K^\beta D^\gamma \nu^\delta u^\eta \quad (2.107)$$

con las siguientes dimensiones:

$$\begin{aligned} [L]^\alpha [L T^{-1}]^\beta [L^2 T^{-1}]^\gamma [L^2 T^{-1}]^\delta [L T^{-1}]^\eta \\ = L^{\alpha+\beta+2\gamma+2\delta+\eta} T^{-\beta-\delta-\eta} \end{aligned}$$

Puesto que el término es adimensional, el exponente de cada dimensión debe

ser cero. Por consiguiente:

$$\alpha + \beta + 2\gamma + 2\delta + \eta = 0 \quad (2.106)$$

$$-\beta - \gamma - \delta - \eta = 0 \quad (2.109)$$

Despejando en función de δ y α

$$\delta = -\beta - \gamma - \eta \quad (2.110)$$

$$\alpha + \beta + 2\gamma + 2(-\beta - \gamma - \eta) + \eta = 0$$

$$\alpha + \beta + 2\gamma - 2\beta - 2\gamma - 2\eta + \eta = 0$$

$$\alpha - \beta - \eta = 0$$

$$\alpha = \beta + \eta \quad (2.111)$$

De esta manera, cada término en la ecuación tiene la siguiente forma:

$$\Pi = L^{\beta + \eta} K^{\beta} D^{\gamma} \nu^{-\beta - \gamma - \eta} \eta = \left(\frac{KL}{\nu}\right)^{\beta} \left(\frac{uL}{\nu}\right)^{\eta} \left(\frac{D}{\nu}\right)^{\gamma} \quad (2.112)$$

Los números adimensionales de la ecuación (2.112) pueden ampliarse con el factor $(\nu/D)^{\beta}$, dando grupos adimensionales que por convención se usan para describir el transporte de masa.

$$\Pi = \left(\frac{KL}{D}\right)^{\beta} \left(\frac{uL}{\nu}\right)^{\eta} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{-\gamma - \beta} \quad (2.113)$$

Los números adimensionales que están entre paréntesis, son los siguientes:

$Sh = \frac{KL}{D}$	Número de Sherwood (relación entre transporte de masa efectivo y transporte de masa por difusión molecular).
$Re = \frac{uL}{\nu}$	Número de Reynolds (relación entre fuerza de inercia y fuerza de fricción).
$Sc = \frac{\nu}{D}$	Número de Schmidt (relación entre el transporte de momento y transporte de masa por difusión molecular).

A partir de estas definiciones y usando la ecuación (2.113) se obtiene una correlación para el transporte de masa.

$$Sh = a Sc^b Re^c \quad (2.114)$$

Los valores de la constante a y los exponentes b y c pueden obtenerse por un arreglo en la solución analítica del sistema de ecuaciones, o ser determinado experimentalmente.

Utilizando la ecuación (2.114) se pueden predecir los procesos de transporte de masa para diferentes geometrías de flujo. Es importante tomar en cuenta los factores geométricos al definir los grupos adimensionales para asegurar que los valores de longitud característica y velocidad son los adecuados.

Para una reacción solamente controlada por difusión, debe escribirse la primera Ley de Fick como:

$$N_i = -DA \frac{dC}{dy} \quad (2.115)$$

combinada con la primera derivada de la Ley de Faraday

$$-N_i \frac{\nu_e F}{A} = i \quad (2.116)$$

se produce una ecuación para la densidad de corriente

$$i = D \nu_e F \frac{dC}{dy} \quad (2.117)$$

que representa un caso especial de la ecuación general de flux:

$$\text{flux}(i) = \frac{\text{fuerza impulsora } (dC)}{\text{resistencia } (dy)} \quad (2.118)$$

En lugar de la situación real de dependencia con la concentración cerca de la superficie del electrodo, puede emplearse la aproximación de Nerst para linearizar el gradiente de concentración dentro de algo imaginario llamado capa de difusión de Nerst, este concepto representa una resistencia a la transferencia de masa. En ingeniería química la capa de difusión se expresa en términos de coeficiente de transferencia de masa.

$$K = D/\delta \quad (2.119)$$

Considerando que la capa de difusión corresponde a la resistencia, el coeficiente de transferencia de masa puede estimarse como una conductividad.

Para obtener una densidad de corriente máxima y límite se debe cumplir que la concentración de los reactivos en la superficie del electrodo es cero.

Por lo tanto, la expresión para la densidad de corriente límite es:

$$i_{\text{lim}} = K \nu_e F C \quad (2.120)$$

la relación entre el número de Sherwood y la densidad de corriente límite se puede expresar de la siguiente manera:

$$Sh = \frac{L}{\nu_e F C D} i_{lim} \quad (2.121)$$

Esta ecuación indica que empleando una corriente conocida del transporte de masa se puede calcular la densidad de corriente límite y obtener otras correlaciones para el transporte de masa (similares a la ecuación 2.114) a partir de mediciones electroquímicas.

En la tabla (2.101) se enlistan las correlaciones de transporte de masa para las más importantes configuraciones de celdas electroquímicas. Se marca el rango de validez de cada ecuación y define la longitud característica y otros valores característicos.

Transporte de masa para el disco rotatorio

Con el fin de determinar si una reacción electroquímica está influenciada por el transporte de masa, es necesario conocer la relación que existe entre la rapidez de reacción y la velocidad de agitación. Esto se puede realizar variando la velocidad de agitación en una celda con electrodos fijos, si se requiere únicamente de información cualitativa. Sin embargo, para obtener información cuantitativa debe usarse un electrodo de disco rotatorio. El método consiste en introducir un disco dentro de la base de un cilindro rotatorio, a través del cual penetra un flujo laminar que forma una capa límite hidrodinámica constante sobre la superficie total del disco y por lo tanto también una difusión constante en el espesor de la capa. Para este caso particular, al aplicar las ecuaciones básicas de difusión convectiva (2.103 - 2.105), se obtiene una solución analítica para la difusión del espesor de la capa, independientemente del radio. Este cálculo requiere el conocimiento de cantidades simples y fáciles de determinar; como por ejemplo, coeficiente de difusión D , viscosidad cinemática ν y velocidad angular ω .

$$\delta = 1.67 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (2.122)$$

introduciendo la ecuación (2.119) dentro de la (2.120) resulta

$$i_{lim} = \nu_e F \frac{D C}{\delta} \quad (2.123)$$

sustituyendo la expresión de la ecuación (2.122) se obtiene:

$$i_{lim} = 0.60 v_e F D^{2/3} v^{-1/6} v^{1/2} C \quad (2.124)$$

Esta ecuación establece que la corriente límite es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad angular en términos de revoluciones ($v = 2\pi f$ donde $f =$ revoluciones en seg^{-1}). Esto puede aplicarse cuando la concentración en la superficie de la especie transportada es igual a cero, si la concentración es mayor que cero, C debe ser reemplazada por la diferencia de concentración entre el seno de la solución y la superficie del electrodo,

ΔC . Esta situación se complica aún más por el control mezclado.

La ecuación (2.124) también se puede escribir como una correlación de transporte de masa. Al introducir la ecuación (2.124) dentro de la (2.121), extender con el término $v^{1/2}$ y reacomodando, se produce la siguiente expresión que considera el radio del disco r , como longitud característica.

$$Sh = 0.60 \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3} \left(\frac{r^2 v}{\nu}\right)^{1/2} \quad (2.125)$$

$$Sh = 0.60 Sc^{1/3} Re^{1/2}$$

Únicamente el transporte de masa del disco rotatorio con flujo laminar es independiente del radio. Cuando el No. de Reynolds es mayor que $10^4 - 10^5$ (comienza la turbulencia), entonces el transporte de masa es dependiente del radio.

Para el electrodo de disco rotatorio, Levich propone la siguiente aproximación entre el espesor de la capa límite hidrodinámica δ_o y el espesor de la capa límite de difusión δ para electrólitos acuosos.

$$\delta_o \approx 2(Sc)^{1/3} \delta = 2 \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3} \delta$$

6

$$\delta_o \approx 2(10^3)^{1/3} \delta = 20 \delta \quad (2.126)$$

Esta aproximación indica que la capa límite de difusión es casi de $1/20$ de la capa límite hidrodinámica.

Generalmente las mediciones realizadas con el método de disco rotatorio son evaluadas en una gráfica de i_{lim} contra $f^{1/2}$ o $v^{1/2}$, para comparar la curva experimental con la calculada según a la ecuación (2.124). La parte en que coinciden ambas curvas permite predecir cual es el alcance del control de transporte de masa en los procesos de electrodo bajo estudio.

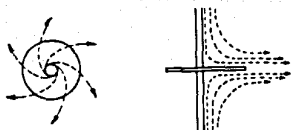
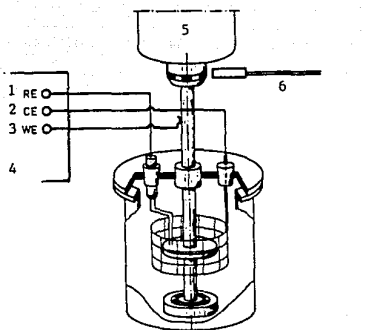


Fig. 2.101 Modelos de flujo en un disco rotatorio con flecha.



- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| 1 Electrodo de referencia | 5 Motor para agitación |
| 2 Electrodo opuesto | 6 Contador de revoluciones |
| 3 Electrodo de trabajo | 4 Potenciostato |

Fig. 2.102 Celda de laboratorio con disco rotatorio.

Finalmente, en la figura (2.101) se muestran los modelos de flujo de un disco rotatorio con una flecha, y en la figura (2.102), una celda de laboratorio con disco rotatorio.

Transporte de masa para una placa en solución infinita dentro de un canal de flujo

La estructura de diferentes celdas electroquímicas tienen un modelo de flujo comparable a un flujo en placa paralela y por canal. Si el diámetro o diámetro hidráulico del canal de flujo es grande comparado con las dimensiones de la placa, se puede decir que la solución está ilimitada; si es pequeño las condiciones son las mismas que para el canal de flujo.

* Placa plana con flujo laminar libre

El transporte de masa en un electrodo de placa plana con flujo paralelo es mucho más complejo que en el disco rotatorio, debido a que el espesor de la capa de difusión depende también de la coordenada tridimensional l , el cual es medido desde el límite del electrodo en la dirección del flujo figura (2.103).

El cálculo hidrodinámico de la densidad de corriente para una difusión local con una coordenada tridimensional l , se realiza con la siguiente relación:

$$i_d = 0.335 \nu_e F \nu^{-1/6} D^{2/3} l^{-1/2} u^{1/2} C \quad (2.127)$$

Por consideraciones prácticas es más importante la densidad de corriente límite para una difusión promedio. Este valor puede calcularse sobre la longitud del electrodo L , tomando la integral promedio de la ecuación (2.127).

$$\bar{i}_d = \text{constante} \frac{1}{L} \int_0^L l^{-1/2} dl \quad (2.128)$$

$$\bar{i}_d = \text{constante} 2 L^{-1/2}$$

esto da:

$$i_d = 0.67 \nu_e F \nu^{-1/6} D^{2/3} L^{-1/2} u^{1/2} C \quad (2.129)$$

La forma de esta ecuación es análoga a la ecuación (2.124) para disco rotatorio, excepto en que la rapidez de flujo lineal promedio reemplaza a la velocidad angular, además de que considera la longitud del electrodo L . El espesor de la capa de difusión

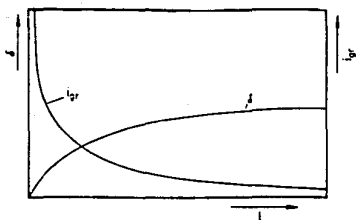


Fig. 2.103 Densidad de corriente límite por difusión i_d del espesor de capa y difusión del espesor de capa, como una función de la coordenada tridimensional de flujo.

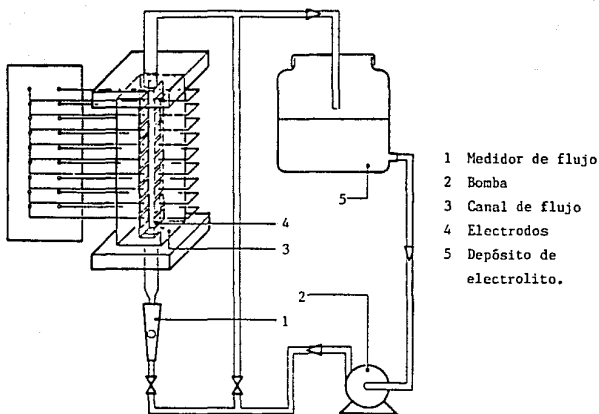


Fig. 2.104 Circuito del flujo para una celda con canal de flujo.

$$j = 3 \nu^{1/6} D^{1/3} L^{1/2} u^{-1/2} \quad (2.130)$$

y la corriente límite de difusión varían con la coordenada longitudinal como se observa esquemáticamente en la figura (2.103).

Como en el caso del disco rotatorio, la ecuación (2.129) también se puede expresar como una correlación del transporte de masa, donde la longitud del electrodo L, se toma como longitud característica.

$$\begin{aligned} Sh &= 0.67 \left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3} \left(\frac{uL}{\nu}\right)^{1/2} \\ Sh &= 0.67 Sc^{1/3} Re^{1/2} \end{aligned} \quad (2.131)$$

* Placa plana con flujo laminar por canal

El efecto de una pared opuesta a el canal de flujo es: que las capas límites sobrepuestas en la longitud del electrodo se incrementa causando una caída adicional en la rapidez de transporte de masa. Este efecto debe tomarse en cuenta por medio de un factor geométrico d/L , donde d es el diámetro del canal de flujo para una sección transversal circular o diámetro equivalente ($4 \times$ área de la sección transversal/circunferencia), para secciones transversales rectangulares y L es la longitud de electrodo. A partir de experimentos se obtuvo que:

$$\begin{aligned} Sh &= 2.54 Sc^{1/3} Re^{1/3} \left(\frac{d_e}{L}\right)^{1/3} \\ Sh &= 2.54 \left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/3} \left(\frac{u d_e}{\nu}\right)^{1/3} \left(\frac{d_e}{L}\right)^{1/3} \end{aligned} \quad (2.132)$$

y la densidad de corriente límite para la difusión es:

$$i_d = 2.54 \nu_e F D^{2/3} L^{-1/3} d_e^{-1/3} u^{1/3} C \quad (2.133)$$

Contraria a la placa plana de flujo laminar paralelo, en solución infinita y por canal de flujo, la densidad de corriente límite es inversamente proporcional a la raíz cúbica de la longitud del electrodo "L" y a el diámetro equivalente "de", y directamente proporcional a la raíz cúbica de la rapidez de flujo "u". El número de Reynolds se calcula con el diámetro equivalente "de".

* Placa plana con flujo turbulento por canal

Debido al movimiento al azar de los elementos fluidos en un canal de flujo

turbulento y a la distribución logarítmica de flujo (contraria a la distribución parabólica para el caso de flujo laminar), la correlación del transporte de masa únicamente reconoce la longitud del electrodo y no requiere de la variable adimensional d/L . La correlación definida empíricamente es la siguiente:

$$Sh = 0.023 Sc^{1/3} Re^{0.8} \quad (2.134)$$

$$Sh = 0.023 \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3} \left(\frac{u d_e}{v}\right)^{0.8}$$

La densidad de corriente límite para la difusión es:

$$i_d = 0.023 v_e^{-0.47} D^{2/3} d_e^{-0.2} u^{0.8} C \quad (2.135)$$

Esta ecuación se puede aplicar para canales de sección transversal rectangular y longitudes de electrodo relativamente grandes, la longitud característica es el diámetro equivalente "de". Como en todos los tipos de flujo turbulento, el transporte de masa es más o menos proporcional a la rapidez de flujo promedio. Para un flujo turbulento por canal se obtiene la siguiente expresión para la correlación del transporte de masa:

$$Sh = 0.115 Sc^{1/3} Re^{7/8} \quad (2.136)$$

Es imposible obtener correlaciones exactas al experimentar en celdas de electrolisis debido a las transiciones entre flujo laminar y turbulento, la figura (2.104) muestra una celda de placa plana con flujo por canal.

Transporte de masa en electrodos tridimensionales

Los electrodos tridimensionales pueden ser de flujo continuo, poroso y de lecho empacado o fluidizado, se usan para obtener un más alto producto espacio-tiempo con más pequeñas concentraciones de reactivo. Las condiciones hidrodinámicas especiales de un electrodo de flujo continuo, poroso o de un lecho de partículas crean medio favorables para el transporte de masa. A velocidades de flujo similares a un tubo vacío, el coeficiente de transferencia de masa es 5 ó 6 veces más grande que para un electrodo de placa con flujo paralelo.

También para los electrodos tridimensionales es difícil obtener una solución analítica del problema de transporte de masa; por lo tanto, la constante y los exponentes de la correlación general (ecuación 2.114) deben determinar-

se empíricamente. El método electroquímico empleado para la medida de la corriente límite debe asegurar que la corriente límite total se establezca dentro de todo el electrodo. Al definir los números adimensionales para la cama de partículas se considera el diámetro equivalente como dimensión característica.

$$d_e = \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} d_p \quad (2.137)$$

ϵ - porosidad d_p - diámetro de partícula

El diámetro equivalente se define como el diámetro que se considera en el volumen de un canal hipotético circular, a la porosidad y el área superficial interna que corresponde a el área superficial total de la partícula. Este modelo también se usa para definir una velocidad de flujo efectivo promedio, donde "u" representa la velocidad de flujo en un tubo vacío.

$$u_e = \frac{u}{\epsilon} \quad (2.138)$$

Las siguientes expresiones también fueron obtenidas a partir de los números de Sherwood y Reynolds en lechos de partículas:

$$Sh_p = \frac{\epsilon K d_p}{(1 - \epsilon) D} \quad (2.139)$$

$$Re_p = \frac{u d_p}{(1 - \epsilon)} \quad (2.140)$$

La correlación para el transporte de masa en la superficie de una partícula

$$Sh_p = a Sc^b Re_p^c \quad (2.141)$$

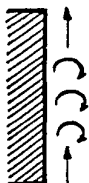
ha sido estudiada experimentalmente por varios autores. Los resultados se presentan en la tabla (2.102), se puede observar que los resultados de varios autores difieren substancialmente de uno a otro, ésto se debe a que fueron investigados en diferentes rangos de número de Reynolds. Un estudio preciso de los fluidos dinámicos muestra que en la región de Re_p 3 - 3000, se presentan cambios de flujo laminar a turbulento; por lo tanto, en este rango de transición el transporte de materia no puede ser descrito en términos de la ecuación (2.114) porque a y c son funciones de Re_p en esta región.

Braver plantea la siguiente ecuación

$$Sh = (0.12 + \epsilon) \left(3.72 Sc^{0.33} Re_p^{0.33} + \frac{1.06 Sc^{0.33} Re_p}{30 + Re_p^{0.33}} \right) \quad (2.142)$$

que es válida para Re_p de 10 a 10,000. El exponente del número de Reynolds aumenta en los límites de la región de transición de 0.33 a 0.66

Tabla 2.101 Correlaciones de transporte de masa para los principales modelos de flujo en procesos electroquímicos.



Tipo de flujo:

Modelo libre

No. Sherwood promedio (Sh):

a) Placa vertical (turbulento) $0.31(\text{ScGr})^{0.28}$

b) Cilindro horizontal (laminar) $0.56(\text{ScGr}_m)^{0.25}$

Rango de válidez:

a) $4 \times 10^{13} < \text{ScGr} < 10^{15}$

b) $10^6 < \text{ScGr} < 10^9$

Valores característicos:

a) altura de la placa "d"

$$\text{Gr} = d^3 g(\rho_w - \rho_0) / \nu^2 \rho_w$$

b) diámetro del cilindro

$$\text{Gr}_m = \text{número de Grashof.}$$





Tipo de flujo:

Placa con flujo paralelo libre

No. de Sherwood promedio (Sh):

a) Laminar $0.67 Sc^{1/3} Re^{1/2}$ y

$$0.8(ScRe)^{0.1} + f_p \frac{ScRe}{1 + 1.30(ScRe)^{1/2}}$$

b) Turbulento Constante $Sc^{0.33} Re^{0.9}$ y

$$\frac{0.037 ScRe^{0.8}}{1 + 2.44(Sc^{1/3} - 1)Re^{-0.1}}$$

Rango de validez:

a) $Re < 3 \times 10^5$ a 10^6 y

$$0 < Re < 5 \times 10^5$$

b) $Re > 5 \times 10^5$

Valores característicos:

a) Longitud del electrodo "L"

$$Re = \frac{Lu}{\nu}$$

b) Longitud del electrodo "L"

$$Re = \frac{Lu}{\nu}$$





Tipo de flujo:
Flujo por canal

No. de Sherwood promedio (Sh):

a) Laminar

$$2.54 Sc^{1/3} \left(\frac{d_e}{L}\right)^{1/3} Re^{1/3}$$

b) Turbulento

$$0.023 Sc^{1/3} Re^{0.8} \quad (L/d_e) > 10$$

Rango de validez:

a) $Re < 2300$

b) $Re > 2300$

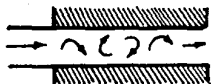
Valores característicos:

a) Diámetro hidráulico " d_e "

$$Re = \frac{d_e u}{\nu}$$

b) Longitud del electrodo "L"

$$Re = \frac{L u}{\nu}$$





Tipo de flujo:
Cilindro rotatorio

No. Sherwood promedio (Sh):
a) turbulento $0.79 Sc^{0.356} Re^{0.7}$

Rango de válidez:
a) $10^2 < Re < 4 \times 10^5$

Valores característicos:

a) radio "r"

$$Re = \frac{r^2 \omega}{\nu}$$





Tipo de flujo:
Disco rotatorio

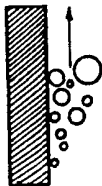
No. Sherwood promedio (Sh):
a) laminar $0.60 Sc^{1/3} Re^{1/2}$
b) turbulento $0.01 Sc^{1/3} Re^{0.87}$

Rango de validez:
a) $10^2 < Re < 10^4 - 10^5$
b) $Re > 10^6$

Valores característicos:
a) radio "r"

$$Re = \frac{r^2 \omega}{\nu}$$

b) radio "r"

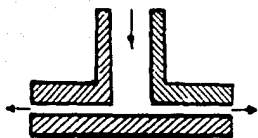


Tipo de flujo:
Electrodos que desprenden gases

No. Sherwood promedio (Sh):
a) turbulento
 $a = (1 - \theta)^{1/2} Sc^{1/2} Re^{1/2}$
 $a = 1.38$ burbujas esfericas
 $a = 1.74$ burbujas hemisfericas

Valores característicos:
a) Diámetro de la burbuja "d"
 $V_g =$ evolución de gas $\left(\frac{cm^3}{cm^2}\right)$

$$Re = \frac{d V_g}{\nu}$$



Tipo de flujo:

Celda de capilar al vacío

No. de Sherwood promedio (Sh):

a) Laminar

$$2 \left(\frac{h^2}{R^2 - r_i^2} \right)^{1/3} Sc^{1/3} Re^{1/3}$$

$$h/r_i < 1$$

b) Turbulento

$$\text{Constante} \left(\frac{h^2}{R^2 - r_i^2} \right)^{0.8} Re^{0.8}$$

$$h/r_i \ll 1$$

Rango de validez:

a) $Re \sim 2 \times 10^4$

b) $Re > 4 \times 10^5$

Valores característicos:

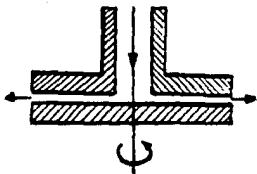
a) Ancho del capilar "h" $Re = \frac{J_v}{h \nu}$

b) Ancho del capilar "h" $Re = \frac{J_v}{h \nu}$

J_v - rapidez de flujo volumétrico

R - radio exterior

r_i - radio interior.



Tipo de flujo:

Celda con bombeo

No. Sherwood promedio (Sh):

a) laminar

$$C \left(\frac{h}{R} \right)^{1/2} \left(\frac{h^2}{R^2 - r^2} \right)^{1/2} Re^{1/2} Re_{\phi}^{1/2}$$

$$C = 1.5 \text{ a } 5.6 \times 10^{-3}$$

Rango de validez:

a) $Re/Re_{\phi} < 0.75$

Valores característicos:

a) ancho del capilar "h"

$$Re = \frac{J_v}{h \nu}$$

$$Re_{\phi} = \frac{R^2 \omega}{\nu}$$

Tabla 2.102 Correlaciones del transporte de masa para electrodos de lecho empacado y fluidizado.

$Sh_p =$	Re_p (rango)	Autor
Lecho Empacado		
$5.4 \epsilon (1 - \epsilon)^{-0.66} Sc^{0.25} Re_p^{0.33}$	0.04....30	Coeuret
$0.5 Sc^{0.33} Re_p^{0.61}$	50....5000	Colquhoun-Lee
$0.32 Sc^{0.33} Re_p^{0.66}$	100....10 000	Hughmark
Lecho Fluidizado		
$5.7 \epsilon Sc^{0.33} Re_p^{0.22}$	1....30	Chu
$1.52 Sc^{0.33} Re_p^{0.5}$	2....7	Pickett
$0.29 Sc^{0.33} Re_p^{0.75}$	100....5000	Hughmark
$0.763^{-0.2} (1 - \epsilon)^{-0.44} Sc^{0.33} Re_p^{0.56}$	260....340	Damronglerd

2.2 TRANSPORTE DE CARGA

En el interior de una celda electrolítica se presenta además del transporte de masa por convección y difusión, un transporte de especies cargadas por migración debido a un campo eléctrico. El transporte de carga dentro de la solución electrolítica se realiza por un mecanismo de conducción iónica, el cual está estrictamente relacionado con el transporte de masa ya que los conductores de carga son iones. En los procesos industriales de electrolisis tiene gran importancia la interacción de los fenómenos de difusión, convección y migración.

La ecuación diferencial general de transporte (2.201), se amplía por un término adicional de migración que contiene el gradiente de potencial, grad ψ .

$$\vec{n}_i = D_i \text{ grad } C_i + \vec{u} C_i + \frac{Z_i T D_i C_i}{R T} \text{ grad } \psi \quad (2.201)$$

El término de migración quiere decir que el flujo de material es proporcional a la carga del ión Z , el coeficiente de difusión D , la concentración C y el gradiente de potencial a través del electrólito. La dirección de la migración depende de la polaridad del ión cargado. Debido a que la migración puede causar desventajas a diferentes concentraciones (sobrevoltaje por concentración adicional), usualmente los electrólitos industriales contienen un exceso de electrólito soporte. Los iones del electrólito soporte principalmente intervienen en el transporte de carga, mientras que los efectos de la migración son limitados.

Distribución de corriente

Independientemente de la migración, los procesos de transporte de carga afectan la distribución de corriente sobre los electrodos de la celda, la cual es uniforme sólo para geometrías simples en el arreglo de los electrodos. En general, se considera la existencia de la distribución de corriente no uniforme. La distribución de la densidad de corriente a lo largo del electrodo tiene gran importancia a nivel industrial; por ejemplo, en electrogalvanización puede causar una variación local en el espesor del material depositado, una corrosión no uniforme de los electrodos, una pobre eficiencia en la energía de baterías primarias y secundarias, o una disminución del producto espacio-tiempo para electrodos tridimensionales.

Además una distribución no uniforme en la densidad de corriente puede disminuir la eficiencia de la corriente en los procesos electrolíticos.

Esto puede entenderse fácilmente observando la fig. (2.201) que muestra dos modelos de distribución de corriente, representados por la densidad de las líneas. Suponiendo que una corriente constante I fluye a el electrodo y que la densidad de corriente promedio es igual a la densidad de corriente límite de la reacción de electrodo considerada si la distribución de la densidad de corriente es uniforme, fig. (2.201a), se alcanza una eficiencia de corriente del 100%. Si la corriente es distribuida en el electrodo de tal manera que la densidad de corriente local es $2/3 i_d$ en la mitad izquierda del electrodo y $4/3 i_d$ en la derecha, resulta una eficiencia de corriente de solo el 83.3%. Esto se debe a que sobre la mitad derecha del electrodo, una parte de la densidad de corriente que excede la densidad de corriente límite se consume por una reacción electroquímica lateral.

Principales factores que influyen en la distribución de corriente:

1. Geometría del sistema (celda)
2. Conductividad del electrolito y los electrodos.
3. Sobrepotenciales de activación, dependen de la cinética de electrodo.
4. Sobrepotenciales de concentración, son principalmente controlados por el transporte de masa.

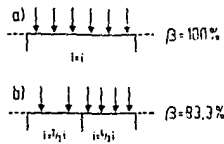
Dependiendo de estos factores, se pueden distinguir tres tipos de distribución de corriente (tabla 2.201). Debido a que el potencial de electrodo está estrictamente correlacionado con la densidad de corriente por medio de la ecuación de rapidez electrocinética, la distribución de corriente siempre está acompañada por una distribución de potencial.

Distribución de corriente primaria

El tratamiento teórico general del problema de distribución de corriente y potencial, comienza con las ecuaciones fundamentales de transporte de carga y de masa. La densidad de corriente debida a el flux \bar{n}_i de especies cargadas es:

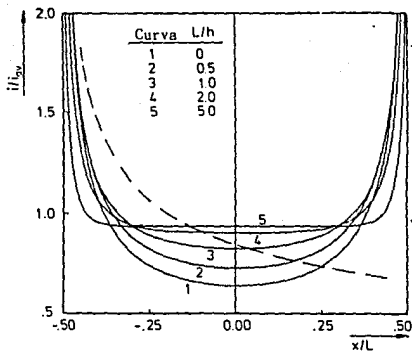
$$\bar{i} = F \sum_i z_i \bar{n}_i \quad (2.202)$$

En la distribución de corriente primaria se supone que los sobrevoltajes son despreciables y por lo tanto, también los gradientes de concentración.



- a) Uniforme
b) No uniforme

Fig. 2.201 Distribución de Corriente y Eficiencia de Corriente (β).



— Distribución de corriente límite

Fig. 2.202 Distribución de corriente primaria en electrodos planos paralelos, para diferentes relaciones de L/h.

Introduciendo la ecuación (2.201) en (2.202):

$$\vec{i} = -K \text{ grad } \Psi \quad (2.203)$$

Esto quiere decir que la distribución de la densidad de corriente se puede calcular si el campo del potencial es conocido. Sustituyendo la ecuación (2.201) en la ecuación (2.102), multiplicando por Z y sumando con respecto a i , se obtiene la ecuación de Laplace a régimen permanente

$$\Delta \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = 0 \quad (2.204)$$

que es la ecuación básica del potencial teórico. El hecho de que no puede fluir corriente hacia un plano aislante y la suposición de que la resistividad del electrodo es despreciable, comparada con el electrolito, constituyen las dos condiciones de frontera.

$$\frac{\partial \Psi}{\partial n} = 0 \quad (\text{en una superficie aislante}) \quad (2.205)$$

$$\Psi = \text{Constante} \quad (\text{en la superficie del electrodo}) \quad (2.206)$$

aplicadas para resolver la ecuación de Laplace. Sin embargo, aún para geometrías simples, la solución de la ecuación no es trivial. En este trabajo únicamente serán discutidos los resultados, pasando por alto los detalles de las técnicas analíticas y procedimientos numéricos.

Existen dos geometrías simples (electrodos de disco y placas paralelas opuestas), para las cuales existen soluciones analíticas.

Para un electrodo de disco, con un electrodo opuesto hemisférico a una distancia infinita, la distribución de la densidad de corriente como función del radio es:

$$i(r) = 0.5 i_m \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right)^{-1/2} \quad (2.207)$$

Esta distribución de la densidad de corriente se muestra gráficamente en la curva 1 de la fig. (2.205). Como se observa, la densidad de corriente local en el centro del disco ($r = 0$), es únicamente la mitad de la densidad de corriente promedio. Sin embargo, en el límite del electrodo, la densidad de corriente es infinita. Esto se cumple para la suposición de un volumen de solución infinita y ausencia de sobrevoltaje. En una solución infinita

la sección transversal del tubo de corriente disponible para el flujo de corriente hasta el límite del electrodo (imaginable) tiene una resistencia igual a cero, y de acuerdo con la Ley de Kirchhoff provoca una corriente infinita. Además, se considera que la resistencia del electrolito o su conductividad no aparece en la distribución de corriente. De acuerdo a Newman, la resistencia primaria entre un electrodo de disco y uno opuesto hemiesférico en el infinito es:

$$R = \frac{1}{4 k r_0} = \text{resistencia primaria} \quad (2.208)$$

En el caso de electrodos planos paralelos opuestos, dentro del canal de flujo con paredes aislantes, las soluciones analíticas son más complejas. Esta geometría es muy parecida a la que se encuentra en los diseños de celdas industriales. La distribución de corriente es:

$$\frac{i(x)}{i_m} = \frac{\epsilon \cosh \epsilon / k (\tanh^2 \epsilon)}{\sqrt{\sinh^2 \epsilon - \sinh^2(2x \epsilon / L)}} \quad (2.209)$$

Donde ϵ es el parámetro geométrico característico que contiene la longitud del electrodo L y la distancia h .

$$\epsilon = \frac{\pi L}{2 h} \quad (2.210)$$

El valor de x es medido desde el centro del electrodo ($x = 0$ para $L/2$) y $k(m)$ es la integral elíptica total de primer orden:

$$k(m) = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2} \sqrt{1-x^2 m^2}} \quad (2.211)$$

La fig. (2.202) muestra la distribución de la densidad de corriente primaria de acuerdo con la ecuación (2.209), para diferentes relaciones de L/h . También en este caso resulta una densidad de corriente infinita en el límite del electrodo. En total la distribución de densidad de corriente es más uniforme al final de los electrodos. Contrario a lo que ocurre en el electrodo de disco para electrodos planos a una distancia infinita, el valor límite de la densidad de corriente adimensional en el centro del electrodo es:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} i(0)/i_m = 0.6366 \quad (2.212)$$

derivando la ecuación (2.209), se obtiene la resistencia primaria entre dos electrodos de placa paralela

$$R = \frac{1}{kW} \frac{k(1/\cosh^2 \epsilon)}{k(\tanh^2 \epsilon)} \quad (2.213)$$

donde W es el ancho de los electrodos perpendicular a la longitud.

Como ya se mencionó, la distribución de corriente primaria, en electrodos montados dentro de una pared aislante, se caracteriza porque existe una densidad de corriente infinita en el límite del electrodo. Sin embargo, este comportamiento está restringido a el caso donde, aislante y electrodo forman un ángulo de 180°. En la figura (2.203), se observa que la densidad de corriente límite está dada para tres casos típicos.

Si aislante y electrodo forman un ángulo recto, entonces la densidad de corriente límite es finita. De esta manera, la distribución de corriente primaria puede ser uniforme si las dos paredes opuestas de los electrodos están completamente cubiertas. Esta situación es muy parecida a la que se presenta en celdas industriales como las celdas de placa y estructura.

Distribución de corriente secundaria

En la distribución de corriente secundaria, se considera la influencia de un sobrevoltaje de activación adicional a la distribución primaria.

Este sobrevoltaje de activación es resultado de la llamada resistencia de polarización, que es la derivada del potencial con respecto a la densidad de corriente y representa una resistencia por unidad de área.

$$R_p = \frac{d\eta}{di} \quad (2.214)$$

R_p - resistencia de polarización

η - sobrepotencial

En la figura (2.204a) se representa esquemáticamente un electrodo con superficie de contorno aserrado, donde se observa que la resistencia del electrolito en las cimas (R_h) es más pequeña que en los valles (R_v). Si los sobrevoltajes son despreciables conforme la Ley de Kirchoff, la relación entre cima y valle de la densidad de corriente es:

$$\frac{i_h}{i_v} = \frac{R_v}{R_h} > 1 \quad (2.215)$$



Fig. 2.203 Densidad de corriente primaria, en el límite del electrodo, para diferentes geometrías.

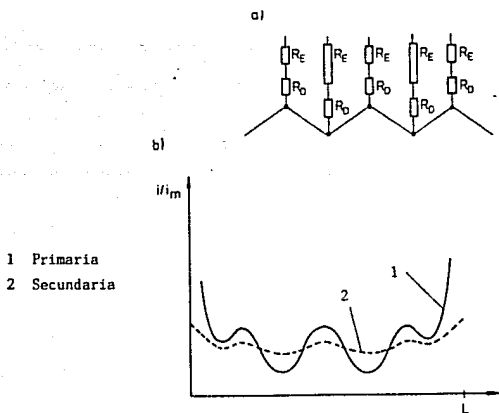


Fig. 2.204 a) Contorno de electrodo dentado con electrolito y resistencias de polarización.
b) Dibujo esquemático de una densidad de corriente primaria y secundaria en un electrodo dentado.

Si se considera una resistencia de polarización adicional, en serie a la resistencia del electrolito, entonces la relación de la densidad de corriente se modifica:

$$\frac{i'_h}{i'_v} = \frac{R_v + R_p}{R_h + R_p} < \frac{R_v}{R_h} \quad (2.216)$$

En este caso resulta una distribución más uniforme para la densidad de corriente, fig. (2.204b).

El tratamiento cuantitativo de la distribución de corriente secundaria es un problema difícil y únicamente puede resolverse para geometrías simples. Además es necesario hacer suposiciones sobre las expresiones analíticas de las curvas de polarización. En lugar de la completa ecuación de Butler-Volmer, se utiliza la aproximación lineal de Tafel, debido a que esta aproximación está limitada a sobrevoltajes muy pequeños cerca del potencial de equilibrio; por lo tanto, se tiene:

$$i = i_p \exp \left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \quad (2.217)$$

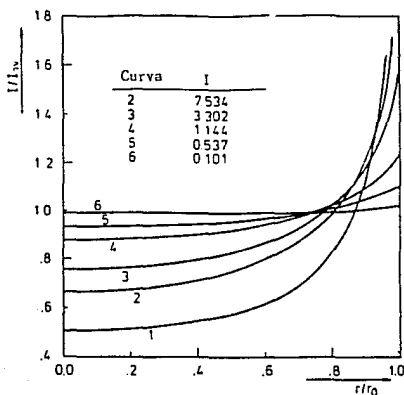
Sin entrar en detalles matemáticos, el resultado para un electrodo de disco se muestra en la figura (2.205). La curva 1 corresponde a la distribución primaria. Las distribuciones secundarias son más uniformes que las primarias y también se obtiene una densidad de corriente límite finita. Esto se debe a el hecho de que está presente la resistencia de polarización límite finita. La forma de la distribución está influenciada por el parámetro adimensional J.

$$J = \frac{\alpha_c F}{RT} \frac{r_o i_m}{\kappa} \quad (2.218)$$

La distribución de corriente secundaria es más uniforme al reducir la densidad de corriente promedio y elevar la conductividad del electrólito.

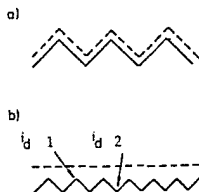
Distribución de corriente terciaria

En este caso se considera un sobrevoltaje de concentración adicional, el cual es usual, pero no necesariamente un sobrevoltaje de difusión. Será discutido el caso extremo donde la densidad de corriente está limitada por la rapidez de transporte de masa con la cual se lleva a cabo la difusión



1 Distribución primaria
 2-6 Distribuciones secundarias.

Fig. 2.205 Distribuciones de corriente primaria y secundaria en un electrodo de disco.



1 Grande
 2 Pequeña.

Fig. 2.206 Perfil de la superficie de un electrodo dentado con capa de difusión:
 a) Macroperfil b) microperfil

de la capa. La distribución de la densidad de corriente límite resultante para electrodos planos paralelos está marcada con una línea punteada en la figura (2.202).

Cuando se tiene un electrodo con superficie de contorno aserrado se presentan dos casos extremos que se ilustran en la figura (2.206). En el caso llamado macrocontorno, la difusión del espesor de la capa es pequeña comparada con la aspereza del electrodo. Entonces la resistencia de la difusión incrementa la resistencia de polarización, resultando una distribución de corriente más uniforme que la secundaria.

Existe un mayor interés para el caso del microcontorno, donde la aspereza es pequeña comparada con la difusión del espesor de la capa. Las cimas son más accesibles a la difusión que los valles, esto significa que se tienen más altas densidades en las cimas. En seguida, serán mencionadas algunas implicaciones prácticas de esta situación.

(1) Suponiendo que en el electrodo ocurre una difusión controlada en solución anódica, entonces las cimas son disueltas con una mayor rapidez que otras partes del electrodo, por lo tanto, la aspereza de la superficie disminuye. La aplicación técnica de esta situación se conoce como electropulido.

(2) Si se tiene una difusión limitada en la deposición metálica, entonces la rapidez de deposición es más alta en las cimas. Esto significa que la superficie aumentará. Para el caso extremo de la deposición de un metal denso no es posible depositarlo de manera tan extensa, además el metal estalla fuera de la superficie. Este caso se aplica en la producción de energía a partir de metales electroquímicos.

(3) Por otra parte, en electrogalvanización tiene mucho interés para obtener una deposición uniforme de metal. Esto quiere decir que las consecuencias del microcontorno deben superarse por el régimen de difusión controlada. Por ejemplo, todos los baños para revestimiento electrolítico contienen aditivos orgánicos que actúan como inhibidores de la reacción de deposición del metal. Por medio de estos compuestos, que son absorbidos en la interfase electrodo-solución, se incrementa el sobrevoltaje de activación. En conclusión, la reacción se lleva a cabo bajo control de activación con una distribución de la densidad de corriente más uniforme debida a la alta resistencia de polarización.

Teoría de semejanza y distribución de corriente

El tratamiento teórico de la distribución de corriente secundaria lleva a la conclusión de que es conveniente presentar los resultados por combinación de variables en grupos adimensionales. Debido a que el desarrollo matemático de la distribución de corriente es muy complicado, se hace necesario el uso de la Teoría de Semejanza, al igual que en el tratamiento de problemas de transporte y de masa.

Se conoce que la distribución en la densidad de corriente secundaria depende de la conductividad específica del electrólito k , la resistencia de polarización $d\eta/di$ y una longitud característica L que representa el arreglo geométrico del electrodo. Estas variables se pueden escribir como un producto adimensional:

$$\Pi = k \left(\frac{d\eta}{di} \right) L \quad (2.219)$$

Las variables con sus respectivas dimensiones son:

$$\begin{aligned} k &= A \, V^{-1} \, m^{-1} = A \, \text{ohm}^{-1} \, A^{-1} \, m^{-1} = \text{ohm}^{-1} \, m^{-1} \\ d\eta/di &= V \, m^2 \, A^{-1} = \text{ohm} \, A \, m^2 \, A^{-1} = \text{ohm} \, m^2 \\ L &= m \end{aligned}$$

Se determina el número de grupos adimensionales mediante el calculo:

$$G = \mathcal{V} - \mathcal{D}$$

donde \mathcal{V} = variables y \mathcal{D} = dimensiones

Entonces se tendrían tres variables que se relacionan entre sí $\mathcal{V} = 3$, y dos dimensiones $\mathcal{D} = 2$, por lo tanto $G = 1$.

Cada término de la ecuación básica adimensional puede escribirse como:

$$k^\alpha \, d\eta/di^\beta \, L^\gamma \quad (2.220)$$

con las siguientes dimensiones:

$$[A \, V^{-1} \, m^{-1}]^\alpha \, [V \, m^2 \, A^{-1}]^\beta \, [m]^\gamma = A^{\alpha-\beta} \, V^{-\alpha+\beta} \, m^{-\alpha+2\beta+\gamma}$$

Puesto que el término es adimensional, el exponente de cada dimensión debe ser cero. Por consiguiente:

$$\begin{aligned} \alpha - \beta &= 0 \\ -\alpha + \beta &= 0 \\ -\alpha + 2\beta + \gamma &= 0 \end{aligned} \quad (2.221)$$

Despejando en función de β y γ

$$\begin{aligned}\beta &= \alpha \\ -\alpha + 2\alpha + \gamma &= 0 \\ \alpha + \gamma &= 0 \\ \gamma &= -\end{aligned}$$

De esta manera, cada término en la ecuación tiene la forma:

$$\Pi = k^\alpha d\eta/di^\alpha L^{-\alpha} = \left[\frac{k d\eta/di}{L} \right]^\alpha \quad (2.222)$$

La ecuación básica en este caso, es una ecuación en términos de un solo grupo adimensional.

Rearreglando la expresión anterior, se obtiene un grupo adimensional

$$W_a = \frac{k d\eta/di}{L}, \quad [W_a] = \frac{A}{V_m} \times \frac{1}{m} \times \frac{V_m^2}{A} \quad (2.223)$$

llamado Número de Wagner. Es la cantidad fundamental de la Ley de semejanza para distribución de corriente secundaria, señala que para valores iguales del Número de Wagner las correspondientes distribuciones de corriente son similares.

Considerando que la resistencia del electrolito por unidad de área es L/k , entonces el Número de Wagner representa la relación adimensional entre la resistencia de polarización y la resistencia del electrolito. Para que el Número de Wagner pueda tener una aplicación general se debe responder la pregunta ¿qué dimension se considera como longitud característica L ? Por ejemplo, en un electrodo de disco, la longitud L está expresada por el radio r_0 . Para electrodos de placas paralelas existen dos longitudes características, la longitud del electrodo L y el ancho del electrodo h . Si uno de estos parámetros es pequeño comparado con el otro, entonces únicamente la cantidad entera más pequeña entra a el Número de Wagner. Pero si L y h son comparables, ambos influyen la distribución de corriente. En este caso, se pueden usar dos Números de Wagner, uno con L y otro con h como longitud característica, o usar únicamente uno con h como longitud característica y un segundo grupo adimensional con la relación h/L .

La aplicación de la Ley de Semejanza se ilustra en la figura (2.207). En una celda con electrodos de placas paralelas se considera la distribución de corriente por la distribución de las líneas de corriente cerca del límite.

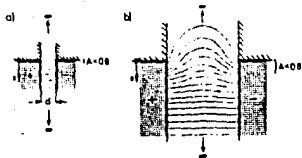


Fig. 2.207 Distribuciones de corriente en celdas de placa paralela para diferentes distancias de electrodo.

Valores de los parámetros:

a) $d\eta/di = 1 \text{ cm}$ $k = 0.1 \text{ S/cm}$ $h = 1 \text{ cm}$

b) $d\eta/di = 1 \text{ cm}$ $k = 0.5 \text{ S/cm}$ $h = 5 \text{ cm}$

La figura (2.207a) muestra una celda con una distancia de electrodo $h = 1$ cm y (2.207b) con $h = 5$ cm. Para $W_a = 0.1$ la distribución de corriente que resulta puede causar una eficiencia de corriente de un 80%, dentro del rango de A, si la electrolisis se realiza con una densidad de corriente promedio igual a la densidad de corriente límite. Si la celda aumenta en la escala, por un factor de 5, y la eficiencia de corriente total permanece constante, entonces la conductividad del electrolito también se incrementa por un factor de 5. Únicamente en este caso el Número de Wagner permanece constante. Otro procedimiento adecuado es incrementar la resistencia de polarización; por ejemplo, con un inhibidor, aunque ésto causaría un incremento en el consumo específico de energía.

Considerando nuevamente la distribución de corriente secundaria para un electrodo de disco, se observa en la figura (2.205) que para la polarización de Tafel (ecuación 2.217), el parámetro J (ecuación 2.218), determina la distribución de corriente. Utilizando la ecuación de Tafel como una función de la polarización, se produce la siguiente expresión para la resistencia de polarización:

$$\frac{dR}{di} = \frac{RT}{\alpha_c F i} \quad (2.224)$$

Considerando el radio del disco como longitud característica e introduciendo la ecuación (2.224) dentro de la (2.223) se obtiene el Número de Wagnener para el electrodo de disco.

$$W_a = \frac{k R T}{r_o \alpha_c F i} \quad (2.225)$$

Esta expresión corresponde al recíproco del parámetro adimensional J, que determina la distribución de la densidad de corriente secundaria según un completo análisis matemático. A través de la figura (2.205) se puede inferir que la relación de la distribución de corriente es más uniforme mientras mayor sea el Número de Wagner. La distribución de corriente es la más uniforme cuando:

- (1) La pendiente de la curva de polarización (resistencia de polarización) es más alta.
- (2) La conductividad de la solución es más alta.
- (3) La longitud característica del sistema es más pequeña.

Finalmente, podemos mencionar algunas interesantes conclusiones del Número de Wagner con respecto a aplicaciones industriales.

(1) La distribución de corriente depende de la composición del sistema electrolítico. La adición del electrolito soporte (incrementa la conductividad de la solución) o de aditivos que actúan como inhibidores (incrementan la resistencia de polarización) mantiene una distribución de corriente más uniforme.

(2) Muchos procesos electroquímicos industriales (cloro-sosa, electrolisis de agua, etc.), se llevan a cabo bajo control de activación; por lo tanto, puede aplicarse la aproximación de Tafel. En estos casos, de acuerdo con la ecuación (2.225), un incremento en la densidad de corriente media causa una distribución de corriente más uniforme.

(3) La distribución de corriente depende del tamaño geométrico del sistema. Esto implica que cuando aumenta la escala desde laboratorio hasta planta industrial, las consecuencias del aumento de tamaño deben ser consideradas en la distribución de corriente.

Tabla 2.201. Tipos de distribución de corriente.

Tipo de distribución de corriente	Descripción de las suposiciones	Parametros
Primaria	Ausencia de sobrevoltajes	Geometría (electrodos de la celda)
Secundaria	Sobrevoltaje de activación sin variaciones en la concentración cerca del electrodo	Geometría, sobrevoltaje de activación, conductividad del electrolito y los electrodos
Terciaria	Sobrevoltajes de activación y concentración.	Geometría, <u>con</u> ductividad, <u>so</u> bresvoltajes de activación y concentración.

2.3 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

La interpretación de la cinética de electrodo, en una celda de laboratorio (microcinética) no es suficiente, cuando se pretende mejorar el nivel de producción de un proceso electroquímico se requieren el conocimiento de las relaciones sobre la compleja cinética que resulta la combinación de los mecanismos de reacción y de las condiciones macroscópicas de los reactores electroquímicos. La ingeniería de la reacción electroquímica describe la cinética de los reactores electroquímicos en relación a las condiciones de reacción (macrocinética), teniendo presente las leyes de la microcinética, de masa y transporte de carga. La representación esquemática de la relación entre microcinética y macrocinética se encuentra en la figura (2.301).

La ingeniería de la reacción electroquímica se caracteriza porque transfiere los principios de la ingeniería de la reacción química a los procesos electroquímicos, por esta razón las celdas electroquímicas son asignadas a los diferentes tipos de reactores químicos: tanque agitado no estacionario, tanque agitado estacionario, de tubo ideal y en cascada, figura (2.302).

Esta clasificación de los reactores electroquímicos es necesaria para la formulación de los modelos matemáticos. El tratamiento matemático del reactor electroquímico es complicado por el hecho de que la cinética está afectada no sólo por la microcinética de la situación en cuestión (transporte de carga controlado y/o difusión controlada), sino también por el tipo de control eléctrico (galvanostático, potenciostático o celda de voltaje constante). Existen dos importantes razones que justifican el empleo de los modelos matemáticos en los reactores:

1. Cuando un proceso electroquímico es hecho a gran escala vía planta piloto, normalmente la construcción para el nuevo tamaño del reactor no se hace con un cambio lineal en la escala. Con el fin de reducir el riesgo implicado al ampliar a gran escala, es necesario tener los modelos matemáticos que describen al reactor en relación a sus dimensiones.
2. Los modelos matemáticos presentan el resultado de un proceso como una función de parámetros operacionales, los cuales son un pre-requisito esencial para la optimización.

En el diseño y construcción de un reactor electroquímico existen muchos factores importantes que deben ser considerados, además del tipo de reactor:

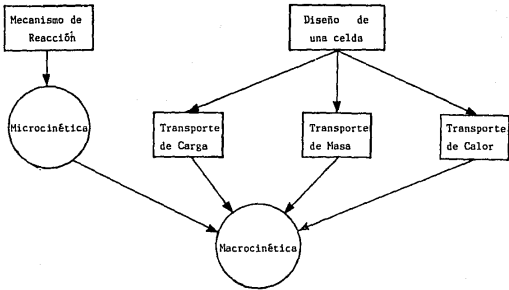
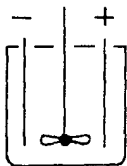
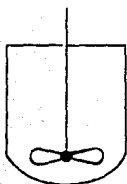


Fig. 2.301 Relación entre Microcinética y Macrocinética.

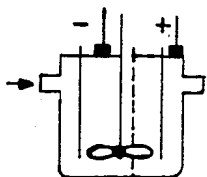
Fig. 2.302 Comparación entre las celdas electroquímicas y los reactores químicos.



Reactor electroquímico para la producción de:
perclorato y metales nobles

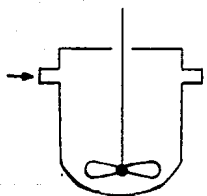


Reactor químico tipo:
de tanque agitado (no estacionario,
homogeneo e isotérmico).



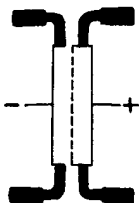
Reactor electroquímico para la producción de:

Eu, N, Cr, Zn, Sn, Co, Mn, Pb, Cd, B, Sb, metales nobles, compuestos ClO_x , $\text{Cl}_2 + \text{NaOH}$, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ y $\text{H}_2 + \text{O}_2$

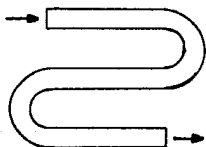


Reactor Químico tipo:

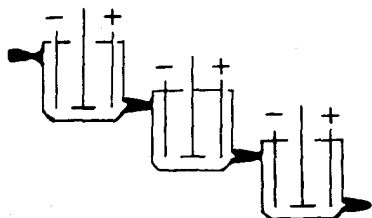
continuo de tanque agitado (régimen permanente, homogéneo e isotérmico).



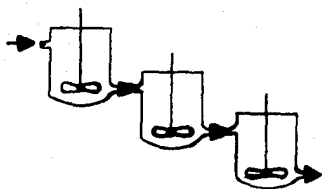
Reactor electroquímico para la
producción de:
adipodinitrilo, extracción de
metales, reacciones redox y puri-
ficación de aguas de deshecho.



Reactor químico tipo:
flujo amortiguado (régimen per-
manente, no homogéneo e isotér-
mico).



Reactor electroquímico para
la producción de:
 H_2CrO_4 y extracción de metá-
les.



Reactor químico tipo:
Cascada.

* El producto espacio-tiempo:

$$Q = a_e \frac{i \theta^e M}{v_e F} \quad (2.301)$$

que es proporcional a el área específica de electrodo a_e (área de electrodo por unidad de volúmen de la celda), que debe ser tan grande como sea posible.

* Frecuentemente las desviaciones del potencial óptimo de trabajo acarrear reacciones laterales que bajan la eficiencia de corriente y en algunos casos son necesarias costosas operaciones de purificación de productos.

* La distribución de potencial en el electrodo debe ser tan uniforme como sea posible.

* La resistencia interna de la celda debe ser pequeña, de no ser así el consumo de energía aumenta y pueden surgir problemas como resultado del calor producido. Por lo tanto, la distancia del electrodo se mantiene en un mínimo y la conductividad del electrolito se conserva alta.

* Debido a que los procesos electroquímicos se llevan a cabo a través de reacciones interfaciales, los reactivos deben ser transportados a la interfase que funciona como zona de reacción, por lo tanto el diseño de la celda debe facilitar el transporte de masa efectiva.

* La transferencia de calor efectivo también es importante porque tanto rendimiento, eficiencia de corriente y rapidez de reacción se relacionan con la temperatura.

* Como regla general, el diseño debe ser adaptado a una operación continua, con una disposición para la eliminación de los gases formados en el ánodo y cátodo, aunque en casos especiales puede ser necesaria la operación a alta presión de gas.

* Finalmente, una celda debe ser construida de tal manera que el trabajo de mantenimiento (reparación, limpieza y ajuste de electrodos) pueda llevarse a cabo tan fácilmente como sea posible.

El diagrama de la figura (2.303) indica cuales son los principales conceptos de diseño para aplicaciones prácticas en celdas electrolíticas.

Reactor electroquímico por lotes

Para el estudio de la microcinética de un reactor electroquímico por lotes se empleará una celda de tanque. La celda es del tipo usado para electrolisis de clorato y perclorato, figuras (2.304 y 2.305). Se considera que el electrolito está agitado, que no hay variaciones en concentración a

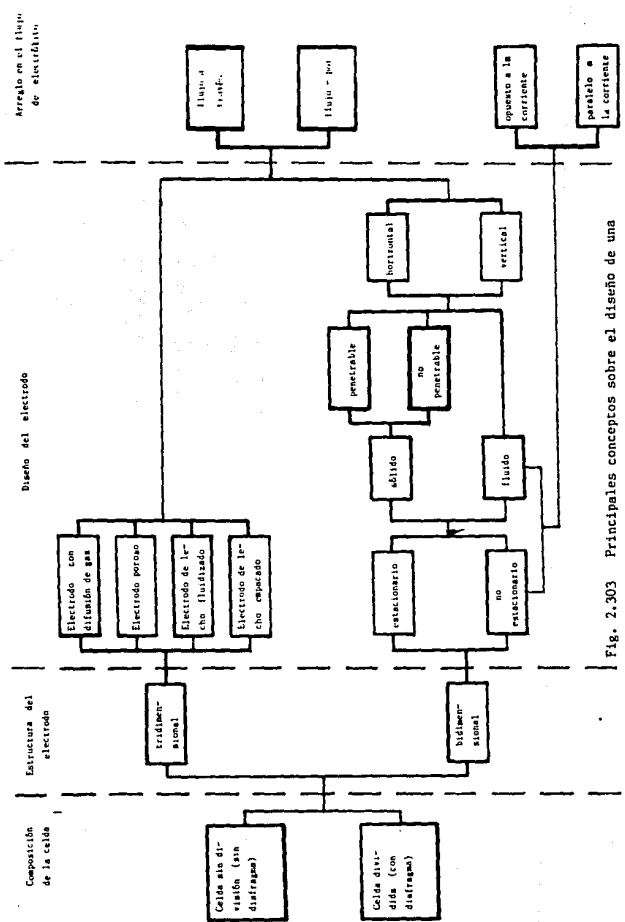


Fig. 2.303 Principales conceptos sobre el diseño de una celda electroquímica.

parecer microscópicamente y también que la reacción de electrodo es de primer orden.

El modelo matemático establece las ecuaciones para calcular la dependencia del tiempo y la fracción de conversión:

$$X(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (2.302)$$

el término eficiencia de corriente

$$\bar{\eta}^e(t) = \nu_i F (C_0 - C(t)) / a_e \int_0^t i(t) dt \quad (2.303)$$

y la integral de producto espacio-tiempo

$$\bar{q}(t) = \frac{M[C_0 - C(t)]}{t} \quad (2.304)$$

Las ecuaciones (2.302) y (2.304) indican que es necesario conocer el tiempo en función de la concentración y la densidad de corriente. Estas funciones serán determinadas por el tipo de control cinético en el electrodo (difusión o activación) y también por el tipo de control eléctrico en la celda (potenciostático, galvanoestático o celda de voltaje constante).

Considerando como primer caso una reacción con control por difusión y potenciostático, con un potencial de electrodo en la región de corriente límite, la densidad de corriente al tiempo t es:

$$id(t) = K' \nu_e F C(t) \quad (2.305)$$

sustituyendo en la derivada respecto a el tiempo de la Ley de Faraday

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{\nu_e F} A_e i(t) \quad (2.306)$$

rearrreglando se obtiene la ecuación diferencial

$$\frac{dC}{dt} = - \nu_e K' C(t) \quad (2.307)$$

El área superficial específica del electrodo a_e representa el área superficial del electrodo en relación a el volumen de la celda (A_e/V). La integral de la ecuación (2.307) da:

$$C(t) = C_0 \exp(- a_e K' t) \quad (2.308)$$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

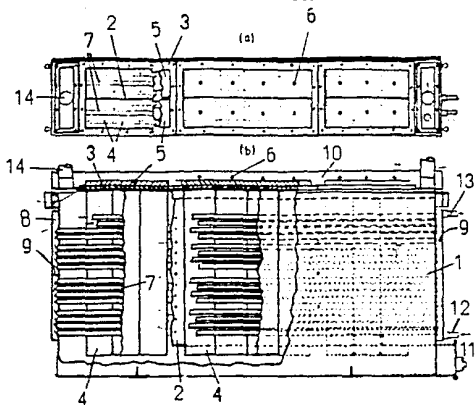


Fig. 2.304 Celda para la obtención de cloratos.

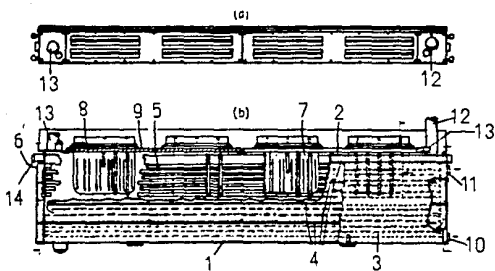


Fig. 2.305 Celda para la obtención de percloratos.

Fig. 2.304 Cloratos

- 1 Caja de acero para los cátodos
- 2 Separador de acero entre los cátodos
- 3 Tapa de piedra artificial
- 4 Anodos de grafito
- 5 Bloque de plomo
- 6 Terminales eléctricas
- 7 Tubos refrigerantes de acero
- 8 Colector múltiple del líquido refrigerante.
- 9 Mamparas
- 10 Barra colectorora de cátodos
- 11 Purga
- 12 Entrada de líquido refrigerante.
- 13 Salida de líquido refrigerante
- 14 Salida de gases.

Fig. 2.305 Percloratos

- 1 Caja de acero para los cátodos
- 2 Brida
- 3 Líquido refrigerante
- 4 Mamparas que subdividen la cámara
- 5 Tubos de refrigeración
- 6 Colector del líquido refrigerante
- 7,8 Anodos de platino
- 9 Tapa de piedra artificial
- 10 Entrada de líquido refrigerante
- 11 Salida de líquido refrigerante
- 12 Salida de gases
- 13 Entrada de electrólito
- 14 Salida de electrólito

Si $C(t)$ e $i_d(t)$ se introducen dentro de las ecuaciones (2.302), (2.303) y (2.304) se obtienen las funciones analíticas que presentan el siguiente comportamiento con respecto a el tiempo:

$X(t)$ = aumenta sin presentar cambio

$\bar{\theta}^e(t)$ = 1, independiente del tiempo

$\zeta(t)$ = disminuye sin presentar cambio

Las siguientes consideraciones muestran la importancia técnica y económica de estos cálculos. La fracción de conversión aumenta al aumentar la duración de la electrolisis, esto implica una mejor utilización de los reactivos y, como consecuencia, baja el costo específico de la materia prima por unidad de producto. Por otra parte, el producto espacio-tiempo baja al incrementarse la duración de la electrolisis, así que aumentan los gastos de capital específico. En conclusión, el conocimiento detallado de las funciones de la fracción de conversión y el producto espacio-tiempo con respecto a el tiempo permiten la determinación de un tiempo óptimo de electrolisis, y considerando que los costos de materia prima e inversión son conocidos puede minimizarse el costo total.

Para la electrolisis galvanostática con control por difusión a una densidad de corriente i , se deben distinguir dos casos:

a) Para $i^* < i_{lim}$

$$C(t) = C_0 - \frac{i^* a_e}{\nu_e F} t \quad (2.309)$$

b) Después de un cierto tiempo t^* la concentración del reactivo disminuye hasta el grado en que a una convección dada la densidad de corriente límite relacionada con esta concentración es más pequeña que la densidad de corriente galvanostática i^* . La concentración al tiempo t^* , cuando la corriente límite alcanza i^* se designa por C^* , por lo tanto:

$$i^* > i_d$$

$$C(t) = C_1 \exp [- a_e K'(t - t^*)] \quad (2.310)$$

De acuerdo con estas funciones de la concentración con respecto a el tiempo, se obtiene el siguiente comportamiento para la fracción de conversión, efi-

ciencia de corriente y producto espacio-tiempo:

factor	$t < t^*$	$t > t^*$
$X(t)$	aumenta linealmente	aumenta más lentamente
$\bar{\theta}^e(t)$	= 1	disminuye
$\bar{q}(t)$	= constante	disminuye

Para el caso de un voltaje de celda constante. Se considera como regla general que la relación con respecto a el tiempo es una aproximación a aquéllas del caso potencioestático, debido a que en la práctica la electrolisis a control potencioestático se lleva a cabo ya sea a densidad de corriente o, a voltaje de celda constante.

Celdas con electrodos de lecho empacado y fluidizado

Los electrodos de lecho empacado y fluidizado se caracterizan por un lecho de partículas conductoras que funcionan como electrodo, en lugar del electrodo plano o estructurado, la corriente es alimentada vía electrodo alimentador. Este lecho de partículas se coloca en un canal de flujo, de tal manera que el electrólito fluye entre las partículas. En el diseño de celdas electroquímicas con electrodos tridimensionales, se pueden considerar dos tipos de arreglos, fig. (2.306): (a) electrólito y flujo de corriente están en paralelo, y, (b) los flujos son perpendiculares uno a otro.

Empleando la relación para calcular el producto espacio-tiempo en un punto de la celda electroquímica.

$$q = a_e \frac{i \bar{\theta}^e M}{\nu_e F} \quad (2.311)$$

y considerando una reacción de primer orden, la ecuación (2.311) implica que:

$$q \sim a_e C \quad (2.312)$$

De esta manera, el producto espacio-tiempo baja al disminuir la concentración del reactivo que se está convirtiendo electroquímicamente.

Los electrodos de lecho empacado y fluidizado tienen la particular característica de proporcionar una gran área superficial específica (5 - 150 cm² l⁻¹).

De acuerdo con este principio básico, las aplicaciones prácticas de estos sistemas de celdas son principalmente la extracción de metales de bajo grado mineral, licores lixiviados y electrólitos de deshecho ordinario, y separación de metal de residuos, debido a que en todos los casos existe una baja concentración de metal.

El área superficial específica para un electrodo de lecho empacado o fluidizado formado por partículas esféricas es:

$$a_e = \frac{6(1 - \epsilon)}{d_p} \quad (2.313)$$

Considerando el volúmen total de partículas V_p , la sección transversal de flujo F_s y la longitud del lecho en la dirección del flujo h , se obtiene la siguiente relación para la porosidad adimensional:

$$\epsilon = 1 - \frac{V_p}{F_s h} \quad (2.314)$$

Los dos arreglos mostrados en la figura (2.30b) pueden utilizarse como electrodos de lecho empacado o fluidizado. El electrólito fluye del fondo hacia arriba a través del lecho de partículas. Si la velocidad de flujo es más grande que el llamado punto de fluidización el electrodo funciona como lecho fluidizado, mientras que a velocidades bajas el electrodo funciona como un lecho empacado.

El punto de fluidización es aquel punto en el cual la velocidad de flujo, que ejerce una fuerza de fricción sobre las partículas, es igual a el peso del lecho y por lo tanto, la capa empieza a extenderse. Arriba del punto de fluidización se aplica la ecuación de Richardson-Zaki a la relación entre la velocidad de flujo u y la porosidad del lecho fluidizado :

$$u = u_0 \epsilon^n \quad (2.315)$$

El exponente n es una función del número de Reynolds de la velocidad de hundimiento de una partícula y de la relación entre los diámetros de partícula y canal. Este valor está ubicado entre 2.4 y 4.6. El punto de fluidización u_f se obtiene al trazar $\lg u$ vs $\lg \epsilon$ y extrapolando a $\lg \epsilon_0$ (ϵ_0 - porosidad del lecho empacado).

Al trabajar en gran escala el arreglo en paralelo de la dirección de corriente está restringido porque la profundidad de penetración de la corriente

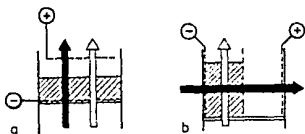


Fig. 2.306 Arreglos esquemáticos de electrodos tridimensionales en celdas electroquímicas:

- a) dirección del flujo de corriente (⬆) paralelo al flujo de masa (⇨)
- b) dirección del flujo de corriente (⇨) perpendicular al flujo de masa (⬆).

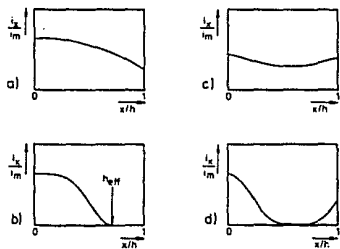


Fig. 2.307 Distribuciones esquemáticas de densidad de corriente en electrodos de lecho empacado y fluidizado.

es limitada. Como consecuencia, la conversión que se obtiene con un flujo a través de la sección transversal es totalmente pequeña. El estudio de esta situación es útil cuando se requiere el análisis de los parámetros de laboratorio, necesarios para establecer los modelos matemáticos de los reactores, también para establecer el principio del reactor diferencial, es decir, mantener la fracción de conversión en cada paso a un mínimo, de tal manera que los resultados puedan ser evaluados sin la complicación adicional de gradientes de concentración. Este principio es difícil de realizar en ingeniería química, debido a los grandes problemas técnicos que se encuentran en el procedimiento de medida. Sin embargo, en electroquímica la rapidez de reacción se puede medir con mucha precisión por la densidad de corriente, aún con valores muy bajos en la fracción de conversión. Además de todo lo anterior, en el arreglo en paralelo (2.306a) se puede variar fácilmente la profundidad del lecho, lo que significa que es particularmente conveniente para el estudio de los parámetros cinéticos en electrodos de lecho empacado y fluidizado.

Sin embargo, en aplicaciones prácticas, como se requiere de altos valores de conversión, será preferido un arreglo perpendicular (2.306b), en el que se tiene un aumento en la fracción de conversión por incremento en la longitud del lecho paralelo a el flujo de electrólito.

Al definir la densidad de corriente macrocinética en un electrodo tridimensional, se debe tener presente que la corriente medida en el electrodo está relacionada con la sección transversal a el flujo de corriente, (F_c).

$$i_b = \frac{I}{F_c} \quad (2.316)$$

Una comparación entre la densidad de corriente macrocinética del lecho (i_b) y la densidad de corriente microcinética que se puede alcanzar a un electrodo de placa (i_{pl}) en las mismas condiciones de concentración, potencial y velocidad de flujo muestran que la proporción de estas densidades de corriente $i_b : i_{pl}$, pueden en ciertos casos ser del orden de varios ciertos. El valor de $i_b : i_{pl}$, depende en gran parte de las condiciones microcinéticas del sistema de reacción considerado y al incrementarse, la concentración del reactivo es más pequeña.

El comportamiento macrocinético de los electrodos de lecho empacado y fluidizado está influenciado porque el potencial de electrodo en el interior del lecho no es constante, sino una función de la coordenada tridimensional paralelo a la dirección del flujo de corriente. En el lecho empacado las

partículas metálicas que forman una fase compacta, así que su resistencia puede ser despreciable y el potencial del metal es constante. Sin embargo, en el lecho fluidizado las partículas no están en contacto continuo, por lo tanto existe una considerable resistencia efectiva de partícula, así que el potencial del metal en el lecho fluidizado es dependiente del lugar. La figura (2.307) explica la distribución de corriente terciaria que resulta de la distribución de potencial (transporte de carga). La ordenada representa la relación entre la densidad de corriente local (i_x) y la densidad de corriente media (i_m).

$$i_m = \frac{i_b}{a} \quad (2.317)$$

En esta relación, i_m es la densidad de corriente media; i_b la corriente macrocinética del lecho, y h es la profundidad del lecho paralela a la dirección de la corriente representada en la fig. (2.307) por la coordenada adimensional sobre la abscisa (media desde el diagrama hacia el ánodo alimentador). El diagrama (2.307a) muestra que la densidad de corriente local en el lecho empacado disminuye al aumentar la profundidad. Si la profundidad geométrica del lecho es más grande que la profundidad efectiva h_{eff} , la diferencia no contribuye a aumentar la densidad de corriente total debido a que la densidad de corriente local es casi 0, diagrama (2.307b). En el diagrama (2.307c) se tiene un lecho con una profundidad relativamente pequeña y una gran expansión muy aproximada a una distribución uniforme de la densidad de corriente. El diagrama (2.307d) muestra una zona inactiva dentro de un lecho muy profundo, la cual no contribuye a la densidad de corriente local.

Después del análisis sobre la densidad de corriente y la distribución de potencial, se tienen las siguientes conclusiones para el diseño y uso de electrodos de lecho empacado y fluidizado:

- 1) Si la diferencia de potencial entre la reacción deseada y otra reacción electroquímica paralela no es demasiado grande, se puede lograr una eficiencia de corriente más grande con electrodos de lecho fluidizado que con electrodos de lecho empacado, porque la distribución de potencial es más uniforme.
- 2) Para alcanzar la misma densidad de corriente con un más alto voltaje se requiere de un electrodo de lecho fluidizado en lugar de un electrodo de lecho empacado. Cuando no hay peligro de una reducción demasiado grande

en la eficiencia de corriente se dará la preferencia a el electrodo del lecho empacado debido a el bajo requerimiento de energía específica.

3) Al diseñar un electrodo de lecho empacado se debe tener cuidado en asegurarse que la profundidad geométrica del lecho no ha excedido la profundidad efectiva, de otra manera bajará el producto espacio-tiempo.

4) Cuando se construye un electrodo de lecho fluidizado no debe aparecer alguna zona inactiva en su interior, esto afectaría el producto espacio-tiempo.

Las celdas electroquímicas con electrodos de lecho empacado o fluidizado se describen con un modelo modificado del reactor de tubo ideal (fig. 2.302). Un caso particularmente simple de este modelo resulta cuando la reacción es controlada por difusión y la densidad de corriente límite total es la misma en todos los puntos del lecho.

Con C_0 como la concentración en la entrada, la concentración de salida es:

$$C_1 = C_0 \exp \left(- \frac{a_e K'}{u} L \right) \quad (2.318)$$

L representa la longitud del lecho, a través del cual fluye el electrólito. El coeficiente de transferencia de masa puede determinarse experimentalmente o ser calculado usando las ecuaciones de transporte de masa. La siguiente ecuación se aplica para la corriente requerida a cierto vacío V_D :

$$I = v_e F V_D C_0 \left(1 - \exp \left(- \frac{a_e K'}{u} L \right) \right) \quad (2.319)$$

Frecuentemente algunas de las suposiciones hechas para este modelo no se cumplen. Entonces deben usarse modelos más complicados (no discutidos en este trabajo), además de que son necesarias otras cantidades de la ingeniería de reacción que deben calcularse a partir de las densidades de corriente macrocinéticas. La siguiente relación se aplica cuando disminuye la concentración del reactivo en un electrodo de lecho empacado o fluidizado de acuerdo con la Ley de Faraday:

$$C_0 - C_1 = \frac{i_b F_c}{v_e F u F_s} \quad (2.320)$$

F_c es la sección transversal del flujo de corriente y F_s la sección transversal del flujo del electrólito. La fracción de conversión es:

$$X = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \quad (2.321)$$

La media del producto espacio-tiempo puede ser calculada por la diferencia de concentración entre entrada y salida:

$$G = \frac{N(C_0 - C_1) u}{L} \quad (2.322)$$

Finalmente, la figura (2.308) muestra un ejemplo de celda con electrodo de lecho empacado o fluidizado.

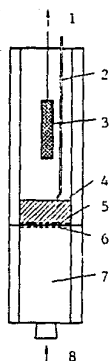
Unidades de celdas formadas con múltiples placas paralelas

De acuerdo con la Ley de Faraday, la cantidad de material producido por unidad de tiempo es directamente proporcional a la cantidad de carga transportada. Puesto que la densidad de corriente no puede subir arbitrariamente, se tiene que la capacidad de producción de las plantas electroquímicas está determinada esencialmente por el área total de electrodo disponible. Considerando los costos de inversión es antieconómico tener un par de electrodos en cada celda. Existe por lo tanto, un sin número de diseños diferentes que proponen la unión de varios pares de electrodos formados por placas unidas en una larga celda única. El término electrodo incluye de malla, lámina de metal extendido y enrejados.

Uniando varios electrodos de placa, tantos como sea posible en un espacio reducido, no sólo se consigue la reducción en el costo de inversión, sino que además las pequeñas distancias entre los electrodos propician una disminución en la caída de potencial óhmico y, por lo tanto, una reducción en costos de operación. Pueden distinguirse dos tipos diferentes en el diseño de celdas de electrodo múltiple:

- 1) Celdas-abiertas, las cámaras de electrólito entre los electrodos están interconectadas.
- 2) Celdas-cerradas, no hay conexión de una cámara de electrólito entre electrodos a otra.

Un tipo de celda múltiple comúnmente usada es la celda de placa y estructura, formada por placas sucesivas de electrodo, estructuras de electrólito y algunas veces diafragmas que unidos son montados como un filtro prensa. Estas celdas de filtro prensa pueden ser abiertas o cerradas, considerando



- 1 Salida de electrolito
- 2 Electrodo de referencia
- 3 Electrodo opuesto (gasa de Pt en forma de tubo)
- 4 Electrodo de lecho
- 5 Electrodo alimentador (gasa de Pt)
- 6 Gasa de nylon
- 7 Región de entrada (esferas de vidrio)
- 8 Entrada de electrolito

Fig. 2.308 Celda de canal con electrodo de lecho empacado y fluidizado.

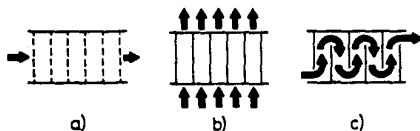


Fig. 2.309 Diferentes posibilidades para el flujo de electrolito en unidades de celda múltiple de placa paralela.

si las cámaras individuales de electrolito tienen conexión de canales de uno a otro.

La presencia de varias cámaras proporciona diferentes posibilidades para el flujo de electrolito, la figura (2.309) muestra en forma esquemática estas posibilidades.

Para electrodos de malla, lámina de metal extendido o enrejados, el electrolito puede fluir a través de todo el arreglo paralelo a el flujo de corriente y vertical a los electrodos (2.309a). Un requisito para este tipo de flujo es que el proceso en cuestión puede llevarse a cabo en una celda sin división. Si las cámaras de electrolito están completamente separadas (celda-cerrada), entonces el electrolito debe pasar en paralelo a los electrodos (2.309b). En celdas abiertas, divididas o sin división, con placas compactas de electrodo, el electrolito puede pasar por cámaras individuales de una a otra (2.309c). En conclusión, las tres variaciones discutidas representan versiones del reactor de tubo con flujo disperso desde el punto de vista de la ingeniería de reacción.

Un diseño comercial de la celda de placa y estructura adecuada para estudios de planta piloto y aplicaciones industriales se muestra en la figura (2.310).

Con respecto a el suministro de corriente eléctrica, existe una distinción entre la conexión monopolar (2.311a) y bipolar (2.311b) para el electrodo de placas. En un arreglo monopolar las placas se conectan alternativamente como ánodos y cátodos. Una celda de este tipo requiere un voltaje de celda pequeño y una gran corriente. El arreglo bipolar es más común, sólo son conectadas las placas finales. El electrodo de placas funciona como electrodos bipolares, cuando el lado que está enfrente a la placa final negativa funciona como ánodo y el otro lado como cátodo. Las conexiones bipolares tienen dos importantes ventajas:

- 1) Debido a que la corriente es suministrada via placas finales, no hay necesidad de barras colectoras para las placas restantes, así se ahorra en materiales y se reducen las pérdidas óhmicas.
- 2) Las conexiones bipolares corresponden eléctricamente a varias celdas individuales conectadas en serie. Esto quiere decir que pueden usarse pequeñas corrientes y altos voltajes, empleando rectificadores muy económicos.

- 1 Módulo
- 2 Membrana
- 3 Elemento de electrodo
- 4 Membrana
- 5 Estructura interior
- 6 Electrodo
- 7 Estructura exterior
- 8 Estructura interior de la membrana.

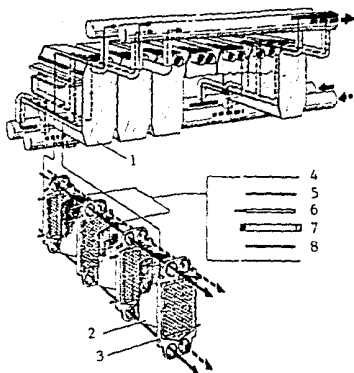


Fig. 2.310 Esquema de una celda modular de placa y estructura.

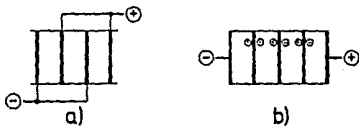


Fig. 2.311 Conexiones en el electrodo de placas:
 (a) Monopolar (b) Bipolar

2.4 DISEÑO DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS

La ingeniería de la reacción electroquímica trata inicialmente con modelos empíricos que describen cómo ocurren las reacciones químicas, electroquímicas y las relacionadas con los procesos a escala microscópica. En la práctica se selecciona un modelo para ser extrapolado desde determinadas condiciones experimentales (experimentos en pequeña escala), hasta el comportamiento de celdas a gran escala. Generalmente muchos modelos, especialmente los más complicados, describen igual y satisfactoriamente un grupo de datos, pero la prueba real de la utilidad de un modelo se encuentra en el éxito del diseño al ponerlo en práctica.

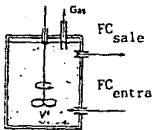
Antes de continuar, es necesario aclarar que la ingeniería de la reacción electroquímica transfiere los principios de la ingeniería de la reacción química a los procesos electroquímicos; por lo tanto, las celdas electroquímicas serán asignadas a los diferentes tipos de reactores químicos.

Los primeros modelos desarrollados fueron el reactor de flujo bien agitado o flujo ideal mezclado y el reactor de flujo ideal amortiguado (figuras 2.401a y 2.401b), que constituyen las bases para los modelos de los reactores de hoy en día. El gran número de reactores que existen en la actualidad comprueban el buen resultado de los modelos, además de que ayudan a el diseño de otros.

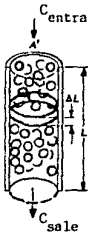
Una base para comparar diferentes modelos es la gráfica de por ciento de conversión contra tiempo nominal de paro (fig. 2.402). Un reactor debe ser optimizado en su funcionamiento operativo para producir una mayor cantidad de productos, con un mínimo de reactivos o consumo de energía o ambos, por unidad de producto.

La ecuación cinética de primer orden para el reactor de flujo ideal mezclado se desarrolla como:

$$\begin{aligned}
 & \text{Entrada} - \text{Salida} = \text{Acumulación} \\
 \text{y} & \quad \text{Flujo entra} - (\text{Flujo sale} + \text{Reacción}) = 0 \\
 \text{de modo que} & \quad FC_{\text{entra}} - (FC_{\text{sale}} + V^1 K_1^1 C_{\text{sale}}) = 0 \\
 \text{finalmente:} & \quad C_{\text{sale}}/C_{\text{entra}} = 1/(1 + V^1 K_1^1 / F) = \text{Conversión} \quad (2.401)
 \end{aligned}$$



a) Fig. 2.401 (a) Reactor ideal de flujo mezclado.



b) (b) Reactor ideal de flujo amortiguado.

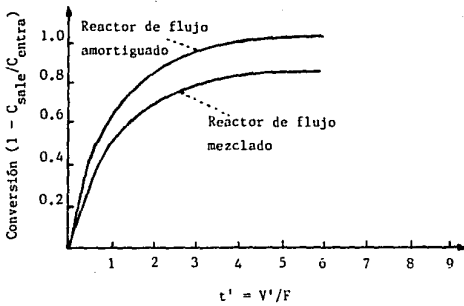


Fig. 2.402 Conversión del reactor de flujo mezclado y del reactor de flujo amortiguado contra el tiempo nominal de paro.

Donde F = velocidad de flujo, V' = volúmen del canal de flujo del reactor, C = concentración del reactivo sobrante al tiempo t , y k_1' = constante de rapidez de reacción de primer orden.

La ecuación cinética de primer orden para el reactor de flujo amortiguado ideal puede ser derivada:

$$dC/dt = -k_1' C = r = \text{rapidez} \quad (2.402)$$

integrando $\int_{C \text{ sale}}^{C \text{ entra}} dC/C = - \int_0^{t'} k_1' dt$ (2.403)

para el tiempo nominal de paro: $t' = LA'/F = V'/F$ (2.404)

finalmente, la conversión para el reactor de flujo amortiguado es:

$$C_{\text{sale}}/C_{\text{entra}} = \exp(-k_1' t') = \exp(-k_1' V'/F) \quad (2.405)$$

La figura (2.402) compara las diferentes conversiones para los reactores de flujo amortiguado convencional y flujo bien mezclado. Esto muestra que el sistema de flujo amortiguado produce una mayor eficiencia en la conversión que el reactor bien mezclado (alrededor de un 10 a 20%).

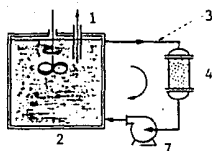
Diseño del reactor electroquímico

El capital y el costo operativo representan las bases que soportan el diseño de un reactor. La constante amenaza de una energía eléctrica inadecuada hace necesario realizar un mayor esfuerzo por reducir el consumo de electricidad.

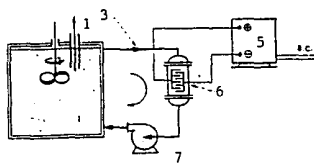
La principal tarea del ingeniero electroquímico es trabajar con la mayor economía posible en términos de su compromiso con parámetros tales como: materiales de construcción, producto espacio-tiempo, gasto de energía y cantidad de producto.

Los modelos idealizados del reactor electroquímico se usan para simplificar los cálculos matemáticos resultantes en el balance de materia. De esta manera son desarrolladas ecuaciones relativamente simples y altamente prácticas. Cuando es necesario un análisis más riguroso, además de reacciones químicas idealizadas de los tipos flujo mezclado y flujo amortiguado, se debe considerar un tercer reactor, el híbrido (figura 2.403).

Los parámetros de diseño (críticos), para sistemas de flujo bien mezclado o por lotes caen dentro de lo idealizado, y las ecuaciones de diseño cuanti-



a) Catalítico



b) Electrocatalítico

- | | |
|--|--|
| 1) Gas | 5) Fuente de poder |
| 2) líquido | 6) electrodo empacado,
electrocatalítico y
heterogéneo |
| 3) Circulación de
electrólito | 7) Bomba. |
| 4) Lecho catalif-
tico hetero-
géneo | |

Fig. 2.403 Comparación entre el reactor catalítico convencional y el reactor electrocatalítico.

tativo que definen factores como volúmen del canal de flujo, sobrepotencial de electrodo y tiempo nominal de paro; se consideran funciones del diseño. Cuando el sobrepotencial en el electrodo η , es mayor que 60 mV, puede ser despreciada la reacción reversible:

$$I = QA(\bar{k}'_D C_O - \bar{k}'_I C_R) = QA(\bar{k}'_D C_O) \quad (2.406)$$

$$I = \bar{n} F A [k'_D C_O \exp(-\alpha \bar{n} F \eta_a / RT)] \quad (2.407)$$

Por lo tanto, el comportamiento de la difusión (que es limitado por las condiciones del flujo de corriente), se puede representar de una manera más simple como una función de la concentración en el seno de la solución:

$$i_{\max} = \bar{n} F C^o F$$

La transferencia de masa por difusión y migración, y el control cinético se consideran como el factor cinético en la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} r(\text{electroquímica}) &= I/(\bar{n} F A) = R_a \\ &= I^o [\exp(-\alpha \bar{n} F \eta / RT)] (\bar{n} F A) \\ &= (I/A) (\bar{n} F) [\exp(-\alpha \bar{n} F \eta / RT)] \\ &= i^o / (\bar{n} F) [\exp(-\alpha \bar{n} \eta / RT)] \end{aligned}$$

La ecuación general de rapidez para un reactor homogéneo premezclado, bajo condiciones de flujo en régimen permanente es:

$$\begin{aligned} \text{Entrada} &= \text{Salida} + \text{Desaparece} + \text{Acumulación} \\ \text{Entrada} &= \text{Salida} = 0 \end{aligned}$$

A causa de que la rapidez con que se pierde el reactivo A dentro del reactor, debido a la reacción química, se iguala a la rapidez de acumulación del reactivo A dentro del reactor, se tiene:

$$(\text{Rapidez con que desaparece A por reacción, mol tiempo}^{-1}) =$$

$$\left[\frac{(\text{Mol de reactivo A})}{(\text{Unidad de tiempo}) (\text{Unidad de volúmen del fluido})} \right] (\text{Volúmen del reactor})$$

$$= (-R_v) V' = (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}) (L)$$

$$= \text{mol s}^{-1} = dN_A / dt$$

por lo tanto

$$R_v = (1/V') (dN_A / dt) (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$= (1/V') dC_A/dt (L)^{-1} (\text{mol s}^{-1}) \quad (2.408)$$

Hay que notar que las dos formas de la ecuación de rapidez (en términos de volumen y área) están relacionados de la siguiente manera:

$$R_v \times V' = R_a \times A = dN_A/dt = \text{mol s}^{-1}$$

donde el cambio total en moles del reactivo A por unidad de tiempo en el sistema es:

$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_T = \left(\frac{dN_A}{dt}\right)_D + \left(\frac{dN_A}{dt}\right)_C + \left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{CQ} + \left(\frac{dN_A}{dt}\right)_E + \left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{SC} + \left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{TE} \quad (2.409a)$$

donde

T = total	E = electromigración
D = difusión	SC = superficie cubierta
C = convección	TE = cinética de la transferencia de carga.
CQ = cinética química	

El lado izquierdo de la ecuación (2.409a) representa el número total de moles de reactivo A por unidad de tiempo. Los primeros tres términos del lado derecho de la ecuación tratan el flujo de iones y solvente, a lo largo de las reacciones químicas en solución, todo bajo el control del transporte de masa, el cuarto término del transporte de masa de los iones bajo la influencia de un campo eléctrico, y los dos últimos términos con lo que ocurre en la superficie del electrodo (la ecuación 2.409a al inicio es controlada por la superficie cubierta y al final por el sobrepotencial de superficie).

$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_T = \left(\frac{dN_A}{dt}\right)_D + \left(\frac{dN_A}{dt}\right)_E + \left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{TE} \quad (2.409b)$$

$$(A_{\text{total}}) \quad (A_{\text{difusión}}) \quad (A_{\text{electromigración}}) \quad (A_{\text{transferencia-electrón}})$$

La ecuación (2.409b) es la expresión simplificada de la ecuación (2.409a) al ser despreciables los términos de convección y superficie cubierta, donde (dN_A/dt) = número total de iones (cationes, aniones o radicales) alcanzados por unidad de tiempo debido a la difusión y migración, y que además experimentan una transferencia de carga. La ecuación general que incluye todos los términos que forman la ecuac. (2.409b) se pueden escribir en moles

por segundo de la siguiente manera:

$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_T = [u_c R T \left(\frac{dC}{dx}\right)]_D + [Z F u_c C^\circ \left(\frac{dE}{dx}\right)]_E + [k_B C^\circ \exp\left(\frac{\alpha Z F \eta}{RT}\right)]_{TE} \quad (2.410)$$

por lo tanto

$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right) = Z F u_c \left[\frac{RT}{Z F} \left(\frac{dC}{dx}\right) + C^\circ \left(\frac{dE}{dx}\right) \right] + k_B C^\circ \exp\left(\frac{\alpha Z F \eta}{RT}\right)$$

dado que

$$\frac{RT}{Z F} \left(\frac{dC}{dx}\right) = C^\circ \left(\frac{dE}{dx}\right) = D \left(\frac{dC}{dx}\right)$$

entonces:

$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right) = 2 Z F D \left(\frac{dC}{dx}\right) + k_B C^\circ \exp\left(\frac{\alpha Z F \eta}{RT}\right) \quad (2.411)$$

El lado derecho de la ecuación (2.411) representa la transferencia total de masa (control de difusión y electromigración), y el lado izquierdo la transferencia total de carga (solamente control de la cinética de electrodo). En condiciones de transporte de masa limitado o bajo corriente límite

$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right) = \left(\frac{2 Z F D C^\circ}{\delta}\right) + k_B C^\circ \exp\left(\frac{\alpha Z F \eta}{RT}\right) \quad (2.412)$$

para el caso $z = \bar{n}$

$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right) = C^\circ \left[2 \left(\frac{\bar{n} F A D}{\delta}\right) + k_B \exp\left(\frac{\alpha \bar{n} F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.413)$$

El movimiento de la capa de líquido próxima al conductor, en un sistema representado por una membrana o electrodo, afecta el espesor de la difusión (capa de difusión), δ_c . Los iones son consumidos, producidos o transportados sobre o por una interfase conductiva (adyacente a la interfase), al ocurrir un proceso electroquímico, deben ser reemplazados o removidos por la capa de líquido inmovilizado adherido a la superficie del conductor. El transporte de masa se lleva a cabo por los efectos combinados de difusión y convección, o difusión convectiva y la relación de las contribuciones establecidas en el sistema dependen de el mismo.

La teoría de Nerst postula que toda superficie de un sólido en contacto con un líquido tiene una película inmóvil adherente de líquido, con espesor δ , a través de la cual ocurre la difusión y no la convección o migración. En el límite de la capa adherente se involucran, en el transporte de masa, tanto difusión y convección. De acuerdo con la teoría, la densidad de corriente está determinada por la difusión a través de la capa de líquido inmóvil. Y en condiciones de flujo laminar y exige que:

$$i = nFD(C_0 - C_s)/\delta$$

La velocidad de la capa de líquido que se encuentra en contacto directo con la superficie conductiva se considera cero con respecto a la superficie. La figura (2.404) muestra que con un incremento en la distancia (x) de la superficie, la velocidad del líquido paralelo a la superficie F, se incrementa gradualmente hasta alcanzar la velocidad de flujo en el seno F_0 . El espesor de la capa δ_F que cambia con la velocidad del líquido F, es llamada capa límite de Prandtl.

De acuerdo con la hidrodinámica, el espesor de la capa límite de Prandtl depende de la velocidad relativa del flujo laminar hacia la superficie sólida y la viscosidad cinemática del líquido en el seno de la solución, como se muestra en la figura (2.405), donde el líquido alcanza la placa, y es cada vez más denso con respecto a la distancia del punto x. Por lo tanto:

$$\delta_F = (\nu x/F_0)^{1/2}$$

$$\delta_F = [(viscosidad/densidad)(distancia)/F_0]^{1/2} \quad (2.414)$$

Las figuras (2.404 y 2.405) muestran que el espesor de la capa de difusión, δ_c , donde la concentración está cambiando, es mucho más pequeña que el espesor de la capa límite de Prandtl, δ_F , en el cual la velocidad de flujo del líquido es variable. El espesor de la capa de difusión, es mucho más pequeño que el de la capa de Prandtl por un factor como de diez, donde:

$$\delta_c / \delta_F = (D/\nu)^{1/3} \quad (2.415)$$

D es el coeficiente de difusión del ión que mantiene el proceso de electrodo, membrana o ambos. Esto muestra claramente que δ_c es una función de la naturaleza del ión y del coeficiente de difusión.

El espesor de la capa de difusión es mayor para iones que tienen altos coefi-

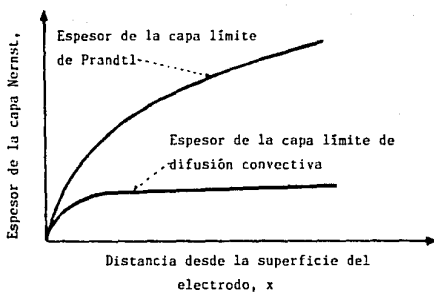


Fig. 2.404 Espesor de la capa límite contra la distancia desde la superficie del electrodo.

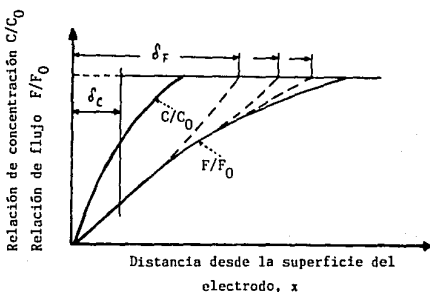
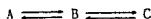


Fig. 2.405 Relaciones de concentración y flujo contra el espesor de la capa límite.

cientes de difusión que para aquéllos que tienen bajos. El comportamiento cinético del proceso de electrodo es relativamente simple cuando uno de los pasos (ejem. difusión), es retardado y limita la rapidez mucho más que otros. Pero es mucho más complicada cuando el proceso de electrodo consta de varios pasos consecutivos, como en la siguiente reacción:



En un electrodo de disco rotatorio el espesor de la capa límite de Prandtl, δ , puede ser constante sobre la superficie total de electrodo, lo que quiere decir que el espesor de la capa de difusión, δ_c , es una constante sobre la misma superficie. Esto hace del electrodo rotatorio, un instrumento útil para identificar y definir la rapidez predominante del electrodo referido a un proceso general en un sistema electroquímico.

La relación del tiempo de resistencia observado a el tiempo de residencia del flujo amortiguado, para un flujo volumétrico, F , puede ser del orden de cincuenta en el caso de una celda de capilar al vacío y, un quinto de esto para una celda de bombeo con el mismo valor del número de Reynolds para el canal. Una celda de flujo bombeado con electrodos rotatorios funciona muy parecido a un reactor de flujo amortiguado a alta velocidad rotacional. La distribución de productos para las celdas de capilar al vacío y de bombeo son señaladamente diferentes para las mismas condiciones químicas.

Combinando las ecuaciones (2.414) y (2.415) se tiene:

$$\delta_c = (\nu x/F_0)^{1/2} (D/\nu)^{1/3} \quad (2.416)$$

Al combinar las ecuaciones (2.408) y (2.411), se obtiene la ecuación de rapidez total en términos de la ecuación simplificada para la transferencia de masa y de carga:

$$\text{Rapidez} = R_v = r = (1/V') \left[2 Z F D \left(\frac{dC}{dx} \right) + k_B C^0 \exp\left(\frac{\alpha Z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.417)$$

$$R_v = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$$

La rapidez de la reacción electroquímica es proporcional a la densidad de corriente:

$$\text{Rapidez} = R_v = \frac{I}{n F V'} \quad (2.418)$$

Rearreglando y combinando las ecuaciones (2.416) y (2.418) se produce la ecuación de diseño para el volúmen del canal de flujo para el reactor, en forma general.

$$V' = \left(\frac{\bar{n} F C^o}{i_v} \right) \left[\left(\frac{2\bar{n} F D}{\delta_c} \right) + k_B \exp\left(\frac{\alpha \bar{n} F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.419)$$

Y el tiempo nominal de paro normal para un reactor ideal de flujo amortiguado se obtiene a partir de las ecuaciones (2.404 y 2.414).

$$\begin{aligned} t' &= V'/F_0 = \text{tiempo nominal de paro} \\ &= \left(\frac{\bar{n} F C^o}{i_v F_0} \right) \left[\left(\frac{2\bar{n} F D}{\delta_c} \right) + k_B \exp\left(\frac{\alpha \bar{n} F \eta}{RT}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.420)$$

La mayoría de los parámetros necesarios para evaluar las ecuaciones (2.419) y (2.420) pueden determinarse con un dispositivo galvanoestático de corriente constante, o potencioestático de potencial constante. En cualquiera de los dos, el potencial de electrodo o la densidad de corriente pueden cambiar como la variable independiente para los estudios de cinética electroquímica. Los experimentos en los cuales el potencial de electrodo se mantiene constante son más útiles, requieren de un potencioestado electrónico.

Clasificación de los diseños de celdas industriales

En el diseño de una celda electroquímica industrial están implícitas muchas consideraciones, por ejemplo: procedencia y costo de materias primas y materiales de construcción, ubicación y tamaño de mercados, costo y disponibilidad de energía eléctrica, costo de mano de obra, factores ambientales, entre otros. Por lo tanto, no es una sorpresa encontrar que hay una gran variedad de formas y tamaños de celdas.

Existen celdas que operan con reactivos y productos (sólidos, líquidos y gases) en un rango de temperatura desde inferiores al ambiente hasta arriba de 1000°C. Los electrólitos pueden ser acuosos, orgánicos, sales sólidas o fundidas, o membranas de intercambio iónico. Además de la gran cantidad de materiales disponibles para construcción. La siguiente clasificación se basa en las características comunes que tienen las celdas usadas en diferentes industrias.

- Celdas de un-compartimiento

Una amplia variedad de reacciones electroquímicas se llevan a cabo en celdas

de un compartimiento. Estas celdas tienen las siguientes características:

- * El recipiente generalmente es un tanque rectangular simple o cilindro vertical.
- * Los materiales más comunes de construcción son acero dulce, acero recubierto, concreto forjado, madera o plástico.
- * Pueden contener electrodos múltiples con conexiones unipolar o bipolar.
- * El recipiente puede ser inerte o servir como electrodo de la celda.

- Celdas de dos-compartimientos

Las celdas de dos compartimientos formadas con un diafragma o membrana se usan cuando el ánolito y el católito deben estar separados. La separación puede ser necesaria debido a diferencias de concentración y pH entre los electrodos, con el fin de evitar el transporte de impurezas u otras especies. Un diafragma permite el flujo o convección de solución desde un compartimiento a el otro, así como también migración de iones y difusión de varias especies. Una membrana de intercambio iónico permite el transporte de una especie cargada o ión.

Características de las celdas de dos-compartimientos:

- * La mayoría son hechas de concreto, aunque actualmente el plástico está reemplazando al concreto.
- * Generalmente emplean cátodos de acero y ánodos de grafito, la nueva tendencia es emplear ánodos dimensionales estables (ADE) de metal, cuyo alto costo inicial es compensado por una muy larga vida, operación más pura y bajo mantenimiento.
- * Emplean un diafragma o membrana de intercambio iónico.

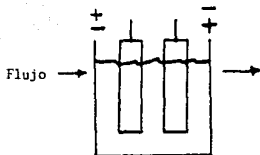
- Celdas de multi-compartimientos

La construcción de filtro prensa es frecuentemente empleada para las celdas de multi-compartimientos. Las ventajas de estos sistemas comprenden firmeza, precisión de ensamble, capacidad para construir canales de flujo dentro de la estructura y adaptabilidad. Las características de estas celdas son las siguientes:

- * Amplia variedad de configuraciones, con electrodos sólidos y porosos, membranas o diafragmas y operación bajo presión.
- * Están limitadas a situaciones en las que los ánodos usados permanecen fijos o de larga vida.
- * Trabajo complejo de monte y desmonte de ánodos.

Clasificación de los diseños industriales

I Un - Compartimiento

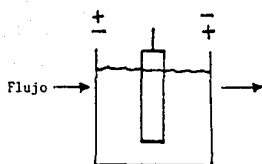


Tipo A : recipiente inerte, electrodos inmersos

Aplicaciones : electrorefinado de Cu y Zn, electrogalvanización, electromoldeo, anodización, baterías-plomo-ácidas

Ventajas : simple, económica, electrodos fácilmente cambiables

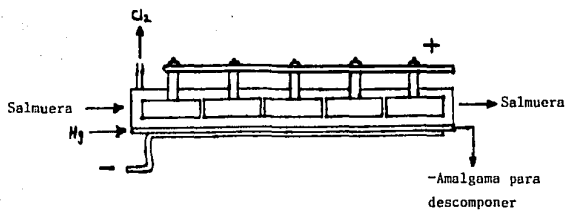
Desventajas: los gases producidos se dispersan en la atmósfera; electrólito, electrodos reactivos y productos no deben ser afectados por la atmósfera.



Tipo B : el recipiente es uno de los electrodos

Aplicaciones: clorato de sodio, perclorato de sodio,
celda Leclanche (caso consumible).

Ventajas : simple, económica, electrodos fácilmente
cambiables (excepto para celda Le-
clanche).

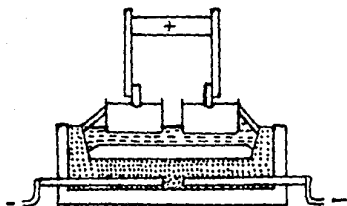


Tipo C.1 : cátodo horizontal de metal líquido (celda de mercurio).

Aplicaciones : cloro-sosa cáustica.

Ventajas : produce concentrados, hidróxido de sodio de alta pureza.

Desventajas : grande área de suelo, más alto consumo de energía por unidad de producto que la celda de diafragma, se deben evitar pérdidas de mercurio al medio ambiente.



Tipo C.2 : cátodo horizontal de metal líquido (celda para la reducción de aluminio).

Aplicaciones : reducción de aluminio (una variación de tres capas usadas en electrorrefinado de aluminio).

Ventajas : es el único diseño de celda para la producción de aluminio que ha alcanzado factibilidad comercial.

Desventajas : grande área de suelo, alto costo de capital.

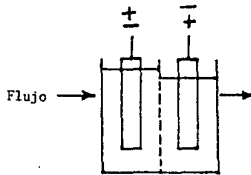


Tipo D : celda de tubo.

Aplicaciones : tetralquilo de plomo, revestimiento
electrolítico de alambres.

Ventajas : buena transferencia de calor, buena
distribución de corriente.

II Dos - compartimientos

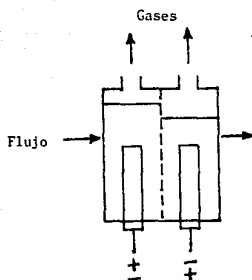


Tipo A : celda de diafragma abierto (convección paralela a la corriente).

Aplicaciones : manganeso electrolítico, electrorefinado de Au, Ag, etc., electrogalvanización.

Ventajas : concentración y pH controlado en cada compartimiento, cada electrodo es expuesto a una solución apropiada, las impurezas de un electrodo están prevenidas de alcanzar el otro.

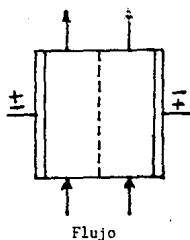
Desventajas : alto costo, diafragmas obturados.



Tipo B : celda de diafragma cerrado (convección paralela a la corriente).

Aplicaciones : cloro, sosa cáustica, hidrógeno e hidrógeno-oxígeno.

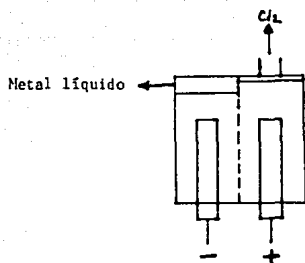
Ventajas : concentración y pH controlado en cada compartimiento, cada electrodo es expuesto a una solución apropiada, las impurezas de un electrodo están prevenidas de alcanzar el otro.



Tipo C : celda de membrana (convección perpendicular a la corriente).

Aplicaciones : oxidación y reducción, generador ácido-base, electrodiálisis, electrodimerización para adiponitrilo

Ventajas : los electrolitos pueden ser diferentes, y únicamente transportan un ión común a través de la membrana; completa separación de reactivos y productos neutros.



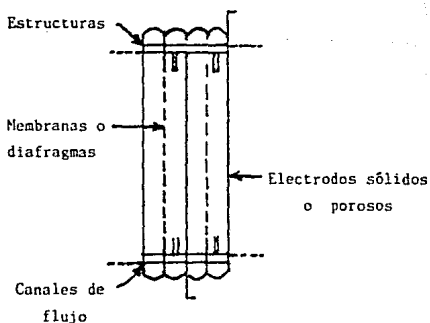
Tipo D : celdas para la producción de metales líquidos (convección no descada).

Aplicaciones : magnesio, sodio, potasio y litio.

Ventajas : separación del metal y productos del cloro.

Desventajas : elevada caída de voltaje, ensuciamiento de los separadores.

III Multi - compartimientos



Tipo A : construcción de un filtro prensa.

Aplicaciones : generación hidrógeno y oxígeno, celda de combustión hidrógeno-oxígeno otros sistemas de celdas de combustión, electrodialísis, adiponitrilo, electrólisis de HCl

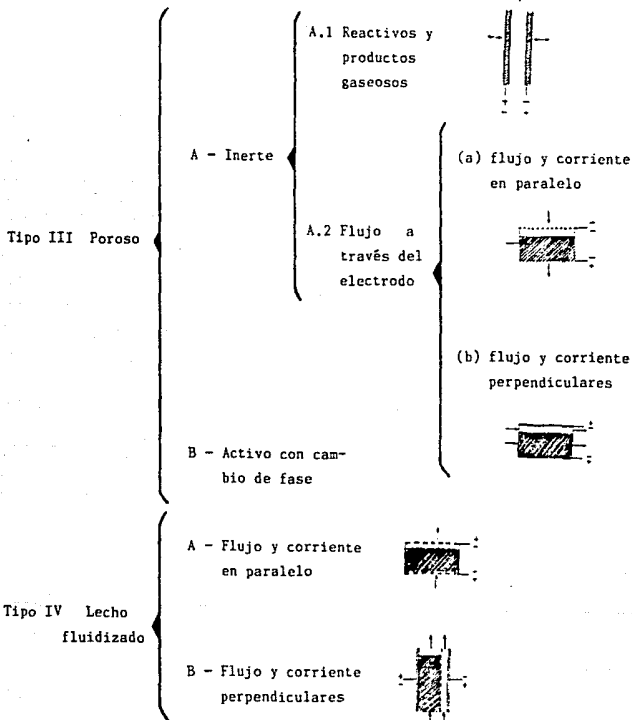
Ventajas : firmeza, precisión de ensamble, pueden ser construídos canales de flujo, adaptable a una amplia variedad de configuraciones con electrodos sólidos y porosos, membranas, diafragmas y canales de flujo.

Desventajas : limitado a electrodos inertes o de larga vida, requiere de un desarme después de un largo tiempo de operación.

Clasificación de los electrodos
por su forma física

Tipo I Plano {
 A - Inerte
 B - Activo consumible
 C - Base para deposición
 D - Cambio de fase en la superficie

Tipo II Malla o mampara



La futura tecnología en el diseño de una celda

En el futuro, las celdas electroquímicas serán diseñadas con el propósito de obtener más altas velocidades de transferencia de masa y mayores áreas superficiales para reacción. El objeto de las constantes investigaciones (flujo de fluidos, fenómenos de transporte, distribución de corriente y potencial, etc.), es desarrollar datos suficientes para que cada reacción electroquímica pueda ser íntimamente acoplada a sus procesos de transporte; y así poder determinar la productividad, especificidad y el consumo de energía en una celda dada.

La figura (2.406) muestra cinco nuevos conceptos en el diseño de una celda electroquímica, actualmente son considerados y evaluados por varios laboratorios de investigación.

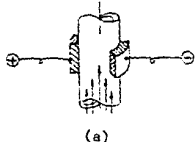
La figura (2.406a) representa el diseño de la celda de flujo bombeado con pared flexible; los electrodos se encuentran suspendidos en las paredes del tubo. Debido a el amplio conocimiento (teórico y práctico), que existe sobre el flujo de fluidos en tubos, en términos de dimensiones de las propiedades del fluido, viscosidad del fluido, efectos del flujo de fluidos en tuberías y parámetros de diseño práctico, esta celda es útil en electrosíntesis y en la caracterización de nuevos sistemas.

Figura (2.406b), presenta el diseño de la celda bipolar de torre con goteo; cada electrodo polarizado es independiente de los otros. Esta celda funciona bien, pero produce una amplia distribución de coproductos, en algunos casos ésto se debe a la gran distribución de tiempos de residencia. Los separadores se colocan entre cada capa de electrodos bipolares, para prevenir un acortamiento. Esta celda ofrece la mejor dispersión, mezclado y transporte químico que se refleja en el producto espacio-tiempo. Todo lo anterior se obtiene cuando la polaridad del electrodo está adecuadamente orientada.

Figura (2.406c), muestra una celda de disco apilado con placa paralela. Esta celda tiene promotores de turbulencia y se comporta comparablemente con la celda de capilar al vacío.

Figura (2.406d), presenta la celda con electrodo rotatorio al vacío (en algún tiempo llamada celda bipolar de bombeo). Puede alcanzar altas velocidades de transferencia de masa con excelentes características de mezclado. Esta celda trabaja bien y ha sido usada en la síntesis de polvos metálicos, hiprobromito, óxido de propileno y clorato de sodio. Los experimentos han

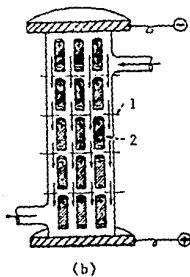
Fig. 2.406 Cinco nuevos conceptos en el diseño de un reactor electroquímico.



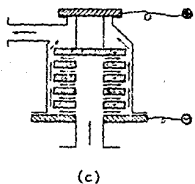
(a) Celda de flujo bombeado con pared flexible.

(b) Celda bipolar de torre con goteo:

- 1 separador de tela
- 2 elemento bipolar

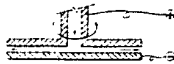


(b)



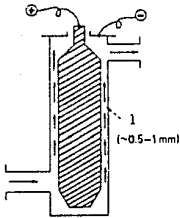
(c)

(c) Celda de disco apilado con placa paralela.



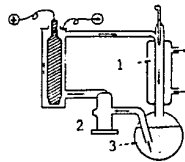
(d)

(d) Celda con electrodo rotatorio al vacio.



(e) Celda de capilar al vacio.

1 capilar al vacio



Sistema de flujo:

- 1 refrigerante
- 2 bomba
- 3 depósito

mostrado que la celda funciona como un reactor de flujo amortiguado, y que el mezclado es excelente en cada elemento de fluido que se expande radialmente.

Figura (2.406e), ilustra el diseño de la celda de capilar al vacío. Su funcionamiento es aproximadamente tan bueno como el de la celda de bombeo, a una concentración de 0.5 moles/litro, y para periodos cortos, fuera de este límite baja su desempeño. Esta misma figura también muestra los aparatos y el sistema de flujo de la celda de electrodo fijo y capilar al vacío. De esta breve discusión sobre algunos de los más prometedores diseños de celdas, se puede inferir que la mezcla de condiciones externas en cada celda afecta todo el funcionamiento, aún en el caso de la reacción más simple. Las celdas más selectivas son aquéllas que tienen las más definidas y controladas condiciones electro-hidrodinámicas, debido a que la dispersión, mezclado y los procesos de transporte de una reacción electroquímica afectan la conversión de la celda.

CAPITULO III

3 ECONOMIA DE LA PRODUCCION ELECTROQUINICA

3.1 LA ENERGIA COMO FACTOR ECONOMICO DE LA PRODUCCION ELECTROQUINICA

Al diseñar un reactor electroquímico se debe tener muy presente la relación que existe entre capital y costo de energía. Por ejemplo, en el caso particular de celdas cloro-sosa, el costo de energía representa alrededor de 50% del costo total de operación y 75% para electrolisis de agua. Por lo tanto, el consumo de energía debe ser el principal criterio a considerar en el diseño de una celda.

Cálculo del factor de energía para una celda

$$\text{Energía Necesaria} = \frac{E \cdot n \cdot F \cdot K}{E_c \cdot E_q \cdot W_t} = \frac{E(26.81 \frac{A-h}{eq} \times 2000 \frac{lb}{Ton} \times 453.6 \frac{g}{lb})}{E_c \cdot E_q \cdot W_t (1000 \frac{kg}{Ton})} \quad (3.101)$$

En general, el cálculo de la energía necesaria para un proceso dado depende únicamente del peso equivalente (Eq Wt), voltaje total de celda (E) y eficiencia total de corriente (Ec)

$$\frac{\text{KWh}}{\text{Ton}} = \frac{(E \times 24322)}{(E_c \times E_q \cdot W_t)} \quad (3.102)$$

Ejemplo: calcular el costo de corriente continua para la electrolisis en una celda de mercurio, en relación al cloro producido (1000 Ton/día) por una planta cloro-sosa, con 25 mil dólares de costo de energía, 4.3 V de potencial y 97% de eficiencia de corriente.

$$\frac{\text{KWh}}{\text{Ton}} = \frac{(4.3 \times 24322)}{(0.97 \times 35.3)} = 3037 \frac{\text{KWh}}{\text{Ton de Cloro}}$$

$$3037 \frac{\text{KWh}}{\text{Ton}} \times 1000 \frac{\text{Ton}}{\text{día}} \times 365 \frac{\text{día}}{\text{año}} \times 0.025 \frac{\$}{\text{KWh}} = 27.71 \times 10^6 \frac{\$}{\text{año}}$$

Calcular el costo de hidrógeno producido por electrolisis de agua en condiciones similares:

$$\frac{\text{KWh}}{\text{Ton}} = \frac{(1.9 \times 24322)}{(0.99 \times 1)} = 46679 \frac{\text{KWh}}{\text{Ton de hidrógeno}}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(2000 \frac{\text{lb}}{\text{Ton}} \times 453.6 \frac{\text{g}}{\text{lb}} \times 0.082 \frac{\text{l atm}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \times 298^\circ\text{K})}{2.02 \frac{\text{g}}{\text{mol}} (\frac{759}{760} \text{ atm})}$$

$$V = 10985834 \frac{1}{\text{Ton}} \text{ ó } 10989 \frac{\text{m}^3}{\text{Ton}}$$

$$\frac{46679 \frac{\text{kWh}}{\text{Ton}}}{10989 \frac{\text{m}^3}{\text{Ton}}} = 4.25 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}$$

El costo para producir hidrógeno es:

$$\frac{4.25 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \times 0.025 \frac{\$}{\text{kWh}}}{35.31 \frac{\text{ft}^3}{\text{m}^3}} = 0.003 \frac{\$}{\text{ft}^3} \text{ ó } \frac{3 \$}{1000 \text{ ft}^3}$$

Como ya fue mencionado, el costo de energía es cerca del 75% del costo total de operación, por lo tanto para este caso el costo total es \$4/1000 ft³ de hidrógeno producido.

Comparación de la eficiencia de energía para diferentes procesos

La eficiencia de la energía es una base común para comparar la energía usada por diferentes procesos electroquímicos

$$E_e = E_v E_c \quad (3.103)$$

E_e, eficiencia total de energía, E_v, eficiencia total de voltaje y E_c, eficiencia total de corriente.

En la ecuación (3.103) la parte correspondiente a el voltaje es:

$$E_v = (E^\circ/E)100 \quad (3.104)$$

Donde E es el voltaje total de la celda medido bajo carga de corriente y E° es el voltaje termodinámico reversible por celda.

La parte de la eficiencia de corriente en la eficiencia total de energía es:

$$E_c = Y_{eq} / \bar{n} F_p \quad (3.105)$$

donde Y_{eq} es el rendimiento equivalente que se produce en la celda por el total de Faradays (F_p) que pasan a través.

En la figura (3.101) se compara un cálculo de eficiencia de energía para cátodos de hidrógeno y oxígeno despolarizados, en celdas cloro-sosa de diafragma o membrana. Se observa que el ahorro de potencial termodinámico en el voltaje de celda aplicado a un cátodo de oxígeno despolarizado es de 1.229 Volts. Además se sabe que el mejor combustible para celdas produce únicamente de un 60 a 70% de trabajo útil máximo ($-\Delta G$) bajo carga. Donde $\Delta G = nFE^\circ$ es menor a 1 KA/m^2 y el componente de voltaje del trabajo es igual a $0.7 \times 1.229 = 0.86$ Volts. Este potencial de 0.86 Volts es el mayor ahorro posible en la f.e.m. de una celda con cátodo de oxígeno despolarizado y una carga de 1 KA/m^2 .

La eficiencia máxima en el voltaje para la celda cloro-sosa despolarizada es:

$$E_v = \frac{(1.359 - 0.401) (100)}{(1.359 - 0.401) + (1.229 - 0.86)} = 72\%$$

Suponiendo una eficiencia de corriente en el cátodo de 95%, la eficiencia total de energía (E_e) para la celda con oxígeno despolarizado es $0.72 \times 95 = 70\%$. Esta eficiencia total es ligeramente menor que para una celda comercial con cátodo de hidrógeno.

$$E_v = \frac{(1.359 - (-0.828)) (100)}{(1.359 - (-0.828)) + (1.229 + 0.52)} = 56\%$$

En celdas convencionales con cátodos de acero (fig. 3.101), la eficiencia total de energía (E_e) es $0.56 \times 95 = 53\%$

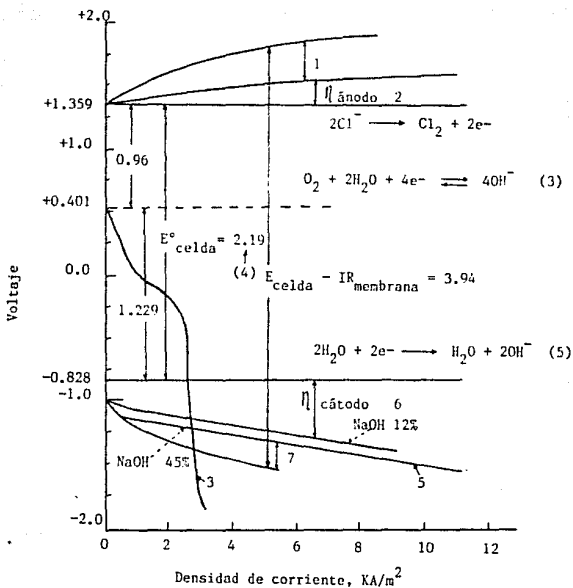
El voltaje total de la celda está formado por los siguientes componentes:

$$E = E^\circ + \eta_a + \eta_c + IR_{(interna)} \quad (3.106)$$

En la figura (3.101) también se observa que I corresponde a el flujo total de corriente por la malla, R la resistencia de la celda debida a el separador y electrolito (resistencia interna), y η_a y η_c sobrepotenciales de ánodo y cátodo respectivamente.

El sobrepotencial total de electrodo está formado por seis componentes:

1 Transición = es el término más dominante y se define como el trabajo requerido para el movimiento de cargas a través de la interfase electrodo-solución (η_T)



- 1 IR salmuera + burbuja
- 2 Anodo de metal
- 3 Celda despolarizada de oxígeno
- 4 Celda de potencial reversible a carga de cero
- 5 Celda de hidrógeno
- 6 Cátodo de acero
- 7 IR sosa cáustica + burbuja

Fig. 3.101 Comportamiento de polarización en ánodo y cátodo, y despolarización en hidrógeno y oxígeno.

2 Concentración = controla la carga en actividad (o concentración) a través de la interfase electrodo-solución (η_C)

3 Difusión = controla el agotamiento o enriquecimiento de reactivos y productos en la superficie del electrodo (η_D)

4 Reacción = el potencial determina la transición que marca una rapidez más lenta para la reacción de transición (η_R)

5 Cristalización = controla la inhibición de iones metálicos adicionados gradualmente en el sitio de la cristalización (η_Y)

6 Resistencia = controla la alta resistencia de la superficie de película (η_Ω)

Por lo tanto

$$\eta_{(Total)} = \eta_T + \eta_C + \eta_D + \eta_R + \eta_Y + \eta_\Omega$$
$$\eta_{(Total)} = \sum_i \eta_i \quad (3.107)$$

3.2 CELDAS ELECTROQUIMICAS COMERCIALES

Como fue antes mencionado, un ejemplo que muestra la importancia que actualmente tiene la industria electroquímica, es la producción de cloro y sosa cáustica.

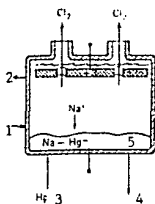
La tecnología de este proceso señala que existen en general tres tipos de celdas (figura 3.201):

- Celdas de mercurio
- Celdas de diafragma
- Celdas de membrana

Cada una ofrece ventajas técnicas y económicas, aunque hoy existe un gran interés en reemplazar los diafragmas por membranas.

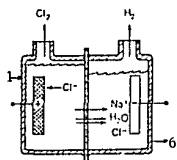
Celdas de mercurio

La celda de mercurio emplea ánodos de grafito o metálicos (ADE, platino recubierto y óxido de rutenio con revestimiento de titanio), el cátodo es una piletta fluida de mercurio. La electrolisis produce una aleación de mercurio y sodio (amalgama), que no es descompuesta por la salmuera presente



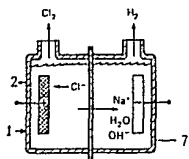
Celda de mercurio

- 1 salmuera saturada
- 2 salmuera agotada
- 3 entrada de mercurio
- 4 NaHg para descomponer
- 5 amalgama
- 6 Sosa cáustica diluida y cloruro de sodio
- 7 Sosa cáustica concentrada.

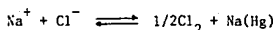


Celda con diafragma de asbesto

Fig. 3.201 Comparación de las celdas electrolíticas para la producción de sosa cáustica y cloro.



Celda con membrana



reacción del cátodo: $\text{Na}^+ + \text{Hg} + e \longrightarrow \text{Na}(\text{Hg})$

reacción del ánodo: $\text{Cl}^- \longrightarrow 1/2\text{Cl}_2 + e$

La amalgama se envía a un desintegrador, en el cual se forma la solución de hidróxido de sodio.



El mercurio recuperado es reciclado a la celda donde se efectúa la electrolisis. Cuando se emplea la cantidad exacta de agua, el producto obtenido (sosa de alta concentración) tiene un contenido muy bajo de sal; por lo tanto, no se requiere de evaporación.

La solución acuosa de cloruro de sodio debe ser electrolizada eficientemente (figura 3.202). El gas se desprende en el ánodo de grafito, mientras que el metal libre disuelto en el mercurio (cátodo), forma una amalgama que debe ser retirada del compartimiento de la electrólisis. La amalgama que se forma (0.1 a 0.3% en peso de Na en Hg), es muy estable y puede emplearse en diferentes procesos.

La amalgama de sodio se descompone con agua para formar sosa cáustica e hidrógeno. La sosa que se produce en esta celda es excepcionalmente pura y puede tener una concentración arriba del 70%. Después de que el agua despoja al sodio de la amalgama, el mercurio es reciclado a la celda de electrólisis. Generalmente cada celda consta de una cámara de descomposición o desintegrador; con el objeto de cuidar el mercurio en cada unidad independiente. El desintegrador es una torre empacada con terrones de grafito quebrado. El empaque se sostiene entre mamparas, y un plato distribuidor extiende la amalgama en la parte superior del empaque. La amalgama debe pasar a través de un sello doble, para asegurar que una cantidad mínima de cloruro pueda entrar a el desintegrador. El agua purificada entra por el fondo de la torre e inunda de un 50 a 73% del empaque.

El hidrógeno se separa por medio de una conexión colocada en la parte superior del desintegrador. El mercurio se recolecta en un pozo colector en el fondo del mismo, y de ahí es bombeado a la entrada del electrolizador.

La celda de mercurio produce solución de hidróxido de sodio concentrada y de alta pureza, pero con un más alto consumo de energía. La pequeña pérdi-

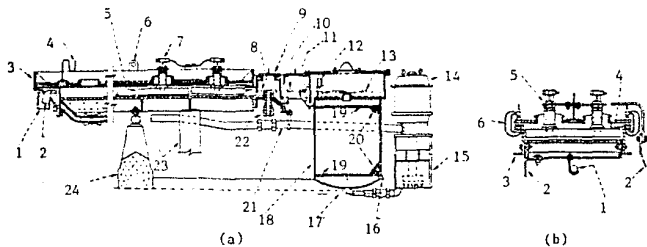


Fig. 3.202 Corte longitudinal de una celda de mercurio para la producción de cloro y sosa cáustica.

(a) Sección longitudinal

1. salida de cloro
2. entrada de salmuera
3. extremo de entrada a la caja
4. manómetro
5. ánodo de grafito
6. asa para levantamiento
7. conexión del ánodo
8. nivel estático de salmuera
9. salida de la caja
10. nivel estático de sosa cáustica diluida
11. nivel estático de mercurio
12. salida de hidrógeno

(b) Sección del electrolizador

1. tubo de mercurio
2. auto-barra
3. cuerpo de acero
4. cubierta del tornillo de sujeción
5. ajuste del ánodo
6. revestimiento de caucho duro.

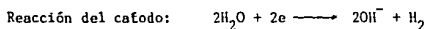
13. nivel estático de sosa cáustica
14. bomba de mercurio
15. sumidero y bomba de mercurio
16. entrada de agua
17. línea de trabajo
18. desintegrador
19. mampara
20. empaque de grafito
21. tubo para retorno de mercurio
22. salida de salmuera
23. auto-barra
24. soporte de concreto.

da de mercurio hacia el ambiente presenta grandes problemas.

Celdas de diafragma

Las celdas de diafragma contienen un diafragma, generalmente hecho de fibras de asbesto, para separar el ánodo del cátodo. Esto permite que los iones pasen a través de él por migración eléctrica, pero reduce la difusión de los productos. Los ánodos son de grafito y metálicos (ADE), y los cátodos, de hierro fundido. Los diafragmas permiten la construcción de celdas compactas y de baja resistencia, porque los electrodos pueden colocarse juntos. Los diafragmas se obstruyen con el uso, lo que se manifiesta por una mayor caída de voltaje y por una presión hidrostática más alta en la alimentación de salmuera, por lo que deben reemplazarse con regularidad. El diafragma permite un flujo de salmuera del ánodo al cátodo y reduce así en gran medida, o evita, las reacciones laterales.

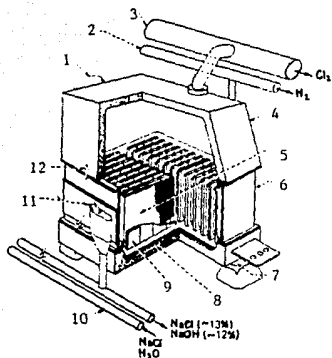
La celda es simple, desde el punto de vista de diseño y operación (figura 3.203 celda de diafragma con electrodo vertical). El cátodo (sobre el cual se deposita el asbesto, al vacío, para formar el diafragma), separa el volumen de electrólito en anólito y católito. La salmuera entra tratada y purificada al compartimiento del ánodo, y la corriente del medio es filtrada por el diafragma al penetrar dentro de la cámara del cátodo. La rapidez de filtración depende de la altura de la salmuera (figura 3.204).



El nivel de católito se controla manualmente con un filtro. Cuando la celda trabaja con la carga más grande, se requiere del establecimiento normal más bajo del nivel de católito. El nivel de anólito es una función del nivel de católito, de la condición del diafragma para una determinada proporción de salmuera alimentada, y de la composición del licor de celda (figura 3.204).

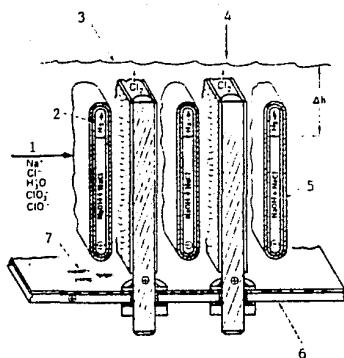
La rapidez del flujo de salmuera a través del diafragma, representa una relación entre la alta concentración de sosa cáustica que se desea en el católito y la migración reversible de iones hidroxilo del católito a el anólito, debido a el gradiente de concentración.

En la celda de diafragma la corriente directa descompone la sal de la salmue-



- | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1 alimentación de salmuera | 7 soporte aislante |
| 2 salida de hidrógeno | 8 conductores de cobre |
| 3 salida de gas cloro | 9 ánodo de grafito |
| 4 tapa de concreto | 10 línea alimentadora de salmuera |
| 5 cátodo recubierto de asbesto | 11 salida de sosa cáustica |
| 6 fondo de concreto | 12 nivel indicador de anolito. |

Fig. 3.203 Celda de diafragma para cloro y sosa cáustica (equipo auxiliar esencial e instalaciones fijas).



1. flujo en el seno
2. cátodo
3. nivel de anolito
4. alimentación de salmuera
5. diafragma depositado de asbesto
6. placa base de la celda
7. capa protectora de caucho.

Fig. 3.204 Sección transversal de una celda de diafragma (anodos de metal, diafragmas y cátodos).

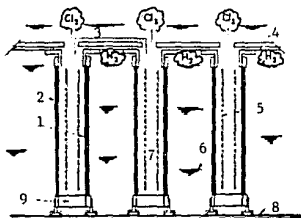
ra, produciendo cloro en el ánodo e iones hidroxilo más hidrógeno en el cátodo. En una celda con operación ideal, la salmuera saturada 23% se descompone a cerca de un medio de la concentración original (comparada con la de 10 a 16% para celdas de mercurio), en cada paso individual a través del electrolizador. La resistencia eléctrica dentro de la celda genera calor que se manifiesta en un electrólito con una temperatura de operación de 85 a 95°C.

La descomposición electrolítica de la salmuera forma oxígeno, cloro y óxidos de cloro en el ánodo. Con ánodos metálicos (ADE), el oxígeno se descarga junto con el cloro, con ánodos de grafito, algo del oxígeno reacciona con el grafito para formar dióxido de carbono. La pérdida del ánodo de grafito incrementa el espacio entre los electrodos, por lo tanto el voltaje cae debido a IR, a la vez que las partículas de grafito se depositan en el diafragma. El calcio y magnesio que forman la salmuera reducen la vida de operación del diafragma a 100 o 200 días, después de los cuales se debe reemplazar el asbesto.

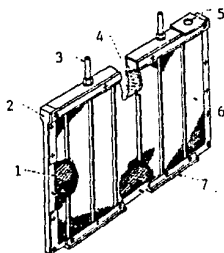
El cloro que se descarga en el ánodo es relativamente puro, excepto por el oxígeno y dióxido de carbono que se forma; el hidrógeno que se desprende en el compartimiento del cátodo se separa del cloro por el diafragma. El catolito de la celda, llamado licor de celda contiene de 10 a 11% de sosa cáustica, y arriba de 0.15% de cloro e hipoclorito. Una gran ventaja de la celda de diafragma es que puede funcionar con salmuera diluida (20%), bastante impura.

Celdas de membrana

Las celdas de membrana tienen una membrana semipermeable para separar los compartimientos de ánodo y el cátodo. En las celdas de diafragma, la migración inversa de los iones se controla con el gasto del fluido a través del diafragma, y esto se regula con un control cuidadoso de los niveles de líquido en los compartimientos. En las celdas de membrana se separan los compartimientos con hojas porosas de plástico químicamente activas que permiten el paso de los iones sodio, pero rechazan los iones oxhidrilo. El propósito de la membrana es excluir los iones OH^+ y Cl^- de la cámara del ánodo, haciendo así un producto mucho más bajo en sal que el obtenido en una celda de diafragma. Las celdas de membrana operan con una salmuera más concentrada

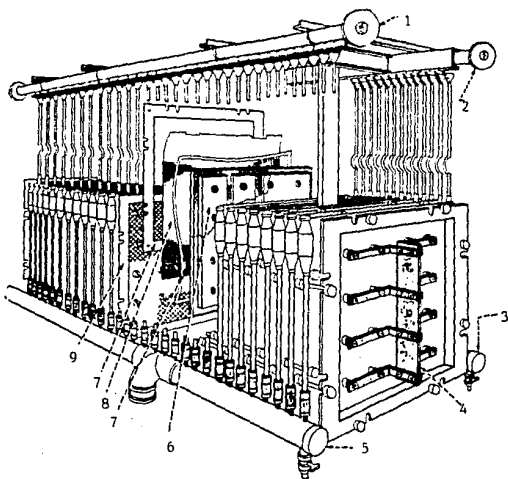


1. membrana
2. cátodo
3. salmuera
4. cubierta de la celda
5. anodo
6. catolito
7. anolito
8. fondo de la celda
9. estructura.



- Celda unitaria:
1. Anodo
 2. estructura
 3. anodo conductor
 4. membrana
 5. salida de cloro y entrada de salmuera
 6. cátodo
 7. cátodo conductor.

Fig. 3.205 Celda de membrana monopolar para la producción de cloro y sosa cáustica.



1. Colector múltiple alimentador de salmuera
2. colector múltiple alimentador de sosa cáustica
3. colector múltiple que descarga salmuera agotada y cloro
4. auto carga de electricidad
5. colector múltiple que descarga sosa cáustica e hidrógeno
6. anodo de tazón con anodo de malla
7. junta
8. membrana
9. cátodo de estructura con cátodo de malla.

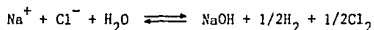
Fig. 3.206 Celda de membrana con electrolizador bipolar (muestra algunos detalles de ensamble).

y dan un producto más puro y más concentrado (figuras 3.205 y 3.206).

La decisión para instalar una celda de diafragma o membrana depende de la comparación en el costo entre una nueva capacidad y otra reemplazada, con respecto al capital y costo de operación. El éxito de una celda de membrana depende de la estructura de la membrana, integridad, estabilidad adimensional, baja resistencia, alta eficiencia de corriente a lo largo de toda la vida de operación.

Una de las variables más importantes en la operación de las celdas de membrana es su funcionamiento con respecto al tiempo. Debido a que las membranas de intercambio iónico son sistemas continuamente variables que normalmente se toman varios días de operación para alcanzar el régimen permanente.

Las reacciones de electrodo son las mismas que para las celdas de diafragma:

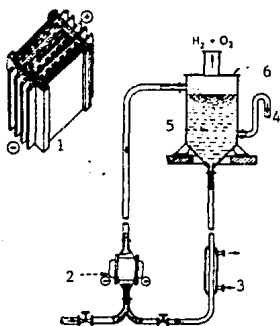


Al igual que en la celda de diafragma, la eficiencia de corriente en el cátodo, depende de dos factores: la cantidad de ión hidroxilo, que por migración reversible cruza el separador de catolito a anolito; y el alcance de la polarización en los límites membrana-salmuera, dependiendo de la concentración.

Actualmente, la celda de membrana para el proceso cloro-sosa cáustica puede competir con las celdas convencionales de mercurio y diafragma debido a que su capacidad es más competitiva para altos tonelajes (500 a 1000 toneladas/día). Las membranas de intercambio iónico para la producción de cloro-sosa representan una importante innovación electroquímica.

Celdas de clorato

Estas celdas no tienen diafragma y normalmente son adaptadas con serpentines de enfriamiento o intercambiadores de calor (figura 3.207). El material crudo es la sal en forma de salmuera que previamente ha sido purificada y está libre de metales pesados como magnesio y calcio. Estos contaminantes forman capas espesas de óxido en el cátodo, que incrementan la resistencia de la celda. Es necesario añadir cromato a el electrolito para regular la acidez, propiciar una rápida formación de clorato y simultáneamente inactiva las proporciones de hierro y titanio en el cátodo de la celda.

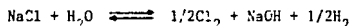


1. Perspectiva sesgada de una celda electroquímica
2. celda
3. enfriamiento de agua
4. producto
5. líquido
6. tanque de detención.

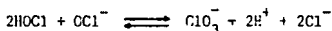
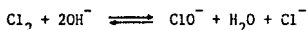
Fig. 3.207 Sistema que integra la celda de clorato.

Las reacciones para la producción de clorato son:

- Electroquímica:



- Química:



En la preparación de clorato el electrólito es reciclado continuamente. Cuando se llega a la saturación, la solución puede cristalizar hasta 750 g/l. Después de este punto es necesario que la solución sea evaporada o enfriada para remover el NaCl presente y enviarlo a las celdas de electrólisis.

Algunos diseños constan de un largo armazón, donde el volúmen de los electrodos son una pequeña fracción del sistema total. Las celdas usualmente son de acero forrado o cloruro de polivinilo y operan con 0.5 a 4.2 kA/m². Su temperatura fluctua entre 85 y 90°C, aunque con la misma eficiencia de corriente baja la temperatura de 70 a 30°C si se incrementa el voltaje de la celda. La eficiencia de la celda para la formación de clorato de potasio se encuentra arriba de 90%, y para clorato de sodio arriba de 80%.

NOMENCLATURA

- A - área de la sección transversal del conductor que transporta las especies cargadas.
- C - concentración
- C_o - concentración de oxidante
- C_R - concentración de reactivo
- C_s - concentración en la superficie
- C^o - concentración en el seno
- D - coeficiente de difusión
- d_e - diámetro equivalente
- d_p - diámetro de partícula
- E - voltaje total de celda medido bajo carga de corriente
- E_c - eficiencia total de corriente por celda
- E_e - eficiencia total de energía por celda
- E_v - eficiencia total de voltaje por celda
- E_{IR} - resistencia interna de la celda
- E^o - voltaje reversible por celda
- F y \mathcal{F} - constante de Faraday
- I - flujo de corriente
- i - densidad de corriente
- i_a - densidad de corriente por área
- i_{lim} e i_L - densidad de corriente límite

i_v - densidad de corriente por volúmen
 i^0 - intercambio en la densidad de corriente
 k - conductividad
 K - coeficiente de transferencia de masa
 K' - constante de rapidez
 $\bar{K}' = K' \times \exp(-\alpha \bar{n} F \eta)$
 K - constante = 24,322
 k_B - constante de Boltzman
 K_b - constante de rapidez inversa
 K_f - constante de rapidez directa
 K_r - constante de rapidez de reacción de primer orden
 L - longitud del electrodo
 n - número de moléculas de gas
 \bar{n} - número de equivalentes de electrones pasados
 P - presión
 R - constante universal de los gases
 R_a - rapidez por área de electrodo
 R_v - rapidez por volúmen
 r - rapidez de reacción
 T - temperatura
 t - tiempo
 t' - tiempo nominal de paro

- u - velocidad de flujo
- v' - volúmen del canal de flujo para el reactor
- v - volúmen de gas
- x - distancia lineal
- X - fracción de conversión
- Z - valencia positiva o negativa
- δ - espesor de la capa de difusión
- η_a - sobrepotencial en el ánodo
- η_c - sobrepotencial en el cátodo
- ν - viscosidad cinemática
- ν_e - número de carga en la reacción de electrodo
- α_a - coeficiente de transferencia de carga en el ánodo
- α_c - coeficiente de transferencia de carga en el cátodo
- ϵ - porosidad
- \mathcal{G} - producto espacio-tiempo.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El desarrollo de la industria electroquímica de proceso ha madurado y es cada vez más competitivo, y como tanto plantas y celdas son más grandes y costosas; existe la necesidad de desarrollar mejores diseños. Para alcanzar tal objetivo es necesario conocer más de cerca los elementos fundamentales de la ingeniería electroquímica, termodinámica y cinética electroquímica, transporte de masa y de carga, y distribución de corriente y potencial.

En el presente trabajo se analiza cada uno de esos elementos con el objeto de entender y comprender como se caracterizan los fenómenos electroquímicos, cuales son los modelos matemáticos que han sido desarrollados para explicar su comportamiento, y los principales casos que se pueden presentar en cada uno de ellos. Y a través de todo esto poder determinar que el comportamiento de un sistema depende del comportamiento del principal fenómeno de control. Por lo tanto, la ingeniería electroquímica se encuentra en un periodo de aplicación más precisa de sus fundamentos a el diseño de celdas y plantas.

Después de estudiar los diferentes elementos de la ingeniería electroquímica, se tienen las herramientas necesarias para crear un nuevo proceso o mejorar uno ya existente. Las nuevas ideas deberán estar respaldadas por un trabajo de investigación y desarrollo de laboratorio. En seguida se marcará un procedimiento general que se debe considerar durante un desarrollo electroquímico.

- * verificar los objetivos
- * asignar el personal calificado
- * hacer una búsqueda en la literatura
- * determinar cual es la información fundamental que hace falta
- * estimar el alcance del objetivo (es posible hacer algunas analogías)
- * redactar un proceso de prueba con el curso y alcance para una planta a escala completa
- * hacer una evaluación preliminar de la planta (escala completa) basada en que es conocido o puede ser razonablemente supuesto.

Esta investigación implica:

- (a) diseño preliminar de la celda y costo contra tamaño de celda
- (b) diseño y costo del circuito total contra tamaño de la celda
- (c) costo del capital total, costo de manufactura y retorno de la inversión

Si la evaluación se justifica se debe continuar:

- * asegurar los datos fundamentales dudosos en el laboratorio

- * en pequeña escala diseñar una celda comercial preliminar a un tamaño experimental, para probar los diferentes parametros y materiales de construcción
 - * construir la celda
 - * probar la celda y modificar tanto como sea requerido hasta obtener datos significativos
 - * interpretar los resultados y elaborar un informe completo
- Si los resultados tienen sentido se debe continuar:
- * extraer los factores de diseño considerables en gran escala
 - * recalcular la celda original comercial y modificar tanto como sea necesario
 - * el tamaño experimental siguiente será también gran escala del modelo anterior probado
 - * es necesario repetir el procedimiento hasta que se alcance el objetivo

Es importante mencionar que tal desarrollo se debe realizar dentro de la mayor economía, y que cada idea técnica que sea propuesta debe ser repetidamente juzgada en términos económicos.

Finalmente, la consideración más importante en el diseño de un nuevo proceso es obtener una satisfactoria recuperación de la inversión. Esta recuperación debe exceder un límite, que es determinado por quien aporta el capital, antes de continuar con el diseño y la construcción.

Este trabajo menciona la importancia que tienen las consideraciones económicas, y desarrolla algunos planteamientos sobre bases económicas (sin penetrar en conceptos muy profundos).

APPENDICES

A FENOMENOS DE TRANSPORTE

A.1 TRANSPORTE DE CANTIDAD DE MOVIMIENTO

Ley de Newton de la viscosidad

Consideremos un fluido (líquido o gas) contenido entre dos grandes láminas planas y paralelas, de área A , separadas entre sí por una distancia muy pequeña Y (figura A.101). Inicialmente el sistema está en reposo, pero que al cabo del tiempo $t = 0$, la lámina inferior se pone en movimiento en la dirección del eje x , con una velocidad constante V . A medida que transcurre el tiempo el fluido gana cantidad de movimiento, y, finalmente se establece el perfil de velocidad en régimen estacionario (figura A.101). Una vez alcanzado dicho estado estacionario de movimiento, es preciso aplicar una fuerza constante F para conservar el movimiento de la lámina inferior. Esta fuerza se representa por la siguiente expresión (suponiendo flujo laminar):

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{V}{Y} \quad (\text{A.101})$$

Es decir, que la fuerza por unidad de área es proporcional a la disminución de la velocidad con la distancia Y . La constante de proporcionalidad se denomina viscosidad del fluido.

Es conveniente expresar de una forma más explícita la ecuación (A.101). El esfuerzo cortante que se ejerce en la dirección x , sobre la superficie de un fluido, situada a una distancia constante y , por el fluido existente en la región donde y es menor, se designa por τ_{yx} , y por el componente x del vector de velocidad del fluido, por v_x . De acuerdo con estos símbolos, la ecuación (A.101) queda de la siguiente manera:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad (\text{A.102})$$

Es decir, que la fuerza de corte por unidad de área, es proporcional al gradiente negativo de la velocidad local. Esta es la Ley de Newton de la viscosidad, y los fluidos que la cumplen se denominan fluidos newtonianos. Todos los gases y la mayor parte de los líquidos sencillos, se comportan de acuerdo con la ecuación (A.102).

En las inmediaciones de la superficie que se mueve, donde $y = 0$, el fluido adquiere una determinada cantidad de movimiento en la dirección del eje

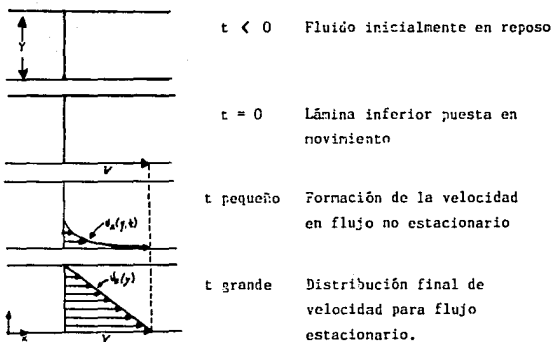


Fig. A.101 Formación del perfil de velocidad, en régimen estacionario, para un fluido contenido entre dos láminas.

x. Este fluido comunica, a su vez, parte de su cantidad de movimiento a la "capa" adyacente del líquido, dando lugar a que se mantenga en movimiento en la dirección x. Por lo tanto, tiene lugar una transmisión de cantidad de movimiento x a través del fluido en la dirección y, y, por consiguiente, τ_{yx} puede interpretarse también como la densidad de flujo¹ viscoso de cantidad de movimiento x en la dirección y.

De acuerdo con la ecuación (A.102), se deduce que la densidad de flujo viscoso de cantidad de movimiento sigue la dirección del gradiente negativo de velocidad; es decir, que sigue la dirección de velocidad decreciente. En otras palabras, la cantidad de movimiento va "cuesta abajo", en el sentido de que desciende de una región de velocidad alta a otra de baja velocidad.

Por lo tanto el gradiente de velocidad puede considerarse como una fuerza impulsora del transporte de cantidad de movimiento.

Resulta conveniente disponer de un símbolo para representar la viscosidad del fluido dividida por su densidad (masa por unidad de volumen), y con este fin vamos a definir ν :

$$\nu = \mu / \rho \quad (\text{A.103})$$

que es la llamada viscosidad cinemática.

Unidades de algunas magnitudes

En el sistema cgs las unidades correspondientes son:

$$[\tau_{yx}] = \text{dina cm}^{-2}$$

$$[v_x] = \text{cm seg}^{-1}$$

$$[y] = \text{cm}$$

Puesto que los miembros de la ecuación (A.102) se corresponden tanto en unidades como en el valor numérico, se pueden deducir las unidades de μ en el sistema cgs, de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \mu &= \left[-\tau_{yx} \left(\frac{dv_x}{dy} \right)^{-1} \right] \\ &= (g \text{ cm}^{-1} \text{ seg}^{-2}) (\text{cm seg}^{-1} \text{ cm}^{-1})^{-1} \\ &= g \text{ cm}^{-1} \text{ seg}^{-1} \end{aligned}$$

Análogamente:

$$\nu = [\mu / \rho] = \text{cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

La unidad $\text{g cm}^{-1} \text{seg}^{-1}$, en el sistema cgs, se denomina poise; la mayor parte de los datos de viscosidad están expresados en esta unidad o en centipoises (1 cp = 0.01 poise).

En el sistema métrico de ingeniería:

$$\begin{aligned} [\tau_{yx}] &= \text{newton m}^{-2} \\ [v_x] &= \text{m seg}^{-1} \\ [y] &= \text{m} \\ [\mathcal{A}] &= \text{kg m}^{-1} \text{seg}^{-1} \\ [\mathcal{V}] &= \text{m}^2 \text{seg}^{-1} \end{aligned}$$

Como habitualmente no se utiliza el newton como unidad de fuerza, es preferible expresar la ecuación (A.102) en esta forma:

$$g_c \tau_{yx} = -\mathcal{A} \frac{dv_x}{dy} \quad (\text{A.104})$$

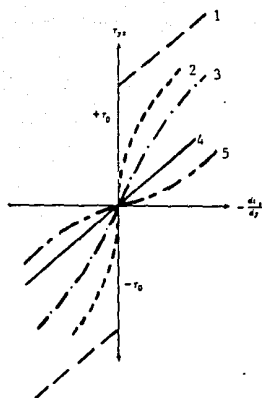
en la que

$$\begin{aligned} [\tau_{yx}] &= \text{kg}_f \text{m}^{-2} \\ [v_x] &= \text{m seg}^{-1} \\ [y] &= \text{m} \\ [\mathcal{A}] &= \text{kg}_m \text{m}^{-1} \text{seg}^{-1} \\ [g_c] &= (\text{kg}_m \text{kg}_f^{-1})(\text{m seg}^{-2}) \text{ o newton kg}_f^{-1} \end{aligned}$$

El valor numérico de g_c (factor gravitacional de conversión), expresado en estas unidades, vale 9.8067. Hay que observar que en la ecuación (A.104), $g_c \tau_{yx}$ tiene las unidades de newton m^{-2} , y que al dividir por g_c , se obtiene τ_{yx} expresado en $\text{kg}_f \text{m}^{-2}$.

Fluidos no - newtonianos

De acuerdo con la Ley de la viscosidad de Newton (ecuación A.102), al representar gráficamente τ_{yx} frente a $-(dv_x/dy)$ para un fluido determinado, debe de obtenerse una línea recta que pasa por el origen de coordenadas, y cuya pendiente es la viscosidad del fluido a una cierta temperatura y presión (figura A.102). En efecto, todos los gases y los líquidos homogéneos no polimerizados τ_{yx} es directamente proporcional a $-(dv_x/dy)$. Sin embargo, existen algunos materiales industrialmente importantes que no se comportan



- | | | |
|---|------------------|----------------|
| 1 | Bingham | |
| 2 | Ostwald-de Waele | Fseudoplástico |
| 3 | Prandtl-Eyring | |
| 4 | Newtoniano | Pendiente N |
| 5 | Ostwald-de Waele | Dilatante |

Fig. A.102 Modelos no-newtonianos en estado estacionario comparados con el modelo newtoniano.

de acuerdo con la ecuación (A.102). A estas sustancias se les conoce con el nombre de fluidos no - newtonianos.

El comportamiento reológico², en estado estacionario, de la mayor parte de los fluidos que se indican en la figura (A.101) puede establecerse mediante una forma generalizada de la ecuación (A.102).

$$\tau_{yx} = - \eta \frac{dv_x}{dy} \quad (A.105)$$

en la que η = viscosidad no newtoniana, puede expresarse a su vez en función de dv_x/dy o de τ_{yx} indistintamente. En las regiones en que η disminuye al aumentar el gradiente de velocidad ($- dv_x/dy$), el comportamiento se denomina Pseudoplástico; y Dilatante en las que aumenta con dicho gradiente. Si η resulta independiente del gradiente de velocidad, el fluido se comporta como newtoniano, y entonces $\eta = \mu$.

Influencia de la presión y la temperatura sobre la viscosidad

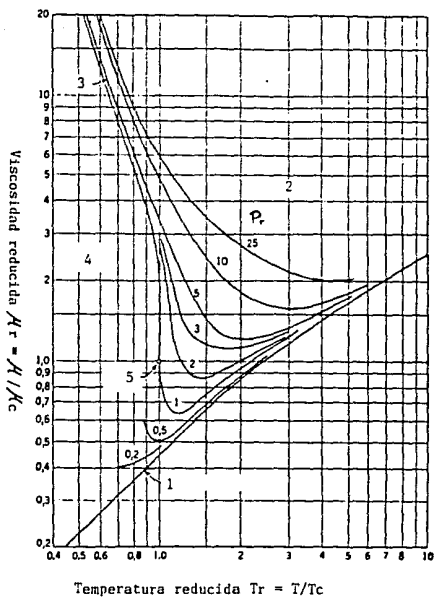
La figura (A.102) es una representación gráfica de la viscosidad reducida $\mu_r = \mu/\mu_c$, que es la viscosidad a una determinada temperatura y presión, dividida por la viscosidad correspondiente al punto crítico. Esta magnitud se ha representado en función de la temperatura reducida $T_r = T/T_c$ y la presión reducida $P_r = P/P_c$.

Se puede observar que la viscosidad de un gas tiende hacia un valor límite definido (límite de baja densidad), cuando la presión tiende a cero a una determinada temperatura; para la mayor parte de los gases este límite se alcanza ya prácticamente a la presión de 1 atm. La viscosidad de un gas a baja densidad aumenta con la temperatura, mientras que la de un líquido disminuye al aumentar ésta.

Distribuciones de velocidad en flujo laminar

Para el flujo rectilíneo en estado estacionario³, el balance de cantidad de movimiento es:

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de entrada de} \\ \text{cantidad de movimiento} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de salida de} \\ \text{cantidad de movimiento} \end{array} \right\} \\ + & \left\{ \begin{array}{l} \text{suma de fuerzas que actúan} \\ \text{sobre el sistema} \end{array} \right\} = 0 \end{aligned}$$



- 1 Límite de baja densidad
- 2 Gas denso
- 3 Líquido
- 4 Región de dos fases
- 5 Punto crítico

Fig. A.103 Viscosidad reducida $\mu_r = \mu/\mu_c$ en función de la temperatura reducida para distintos valores de la presión reducida $P_r = P/P_c$.

El sistema puede entrar cantidad de movimiento por transporte, de acuerdo con la expresión newtoniana (o no newtoniana) de densidad de flujo de cantidad de movimiento. También puede entrar cantidad de movimiento debido al movimiento global del fluido. Las fuerzas que se consideran son las fuerzas de presión (que actúan sobre las superficies) y las fuerzas de gravedad (que actúan sobre todo el volumen).

Distribuciones de velocidad en el sistema de flujo a través de un tubo circular.

Consideremos el flujo laminar en estado estacionario de un fluido de densidad constante ρ en un tubo muy largo de longitud L y radio R . Se especifica que el tubo sea muy largo, porque se van a ignorar los efectos finales a la entrada y a la salida del tubo.

El sistema consiste de una envoltura cilíndrica de espesor Δr y longitud L (figura A.104), inicialmente se enumeran las distintas contribuciones al balance de cantidad de movimiento en la dirección z :

Velocidad de entrada de cantidad de movimiento a través de la superficie cilíndrica situada en r $\Rightarrow (2\pi r L \tau_{rz})|_r$

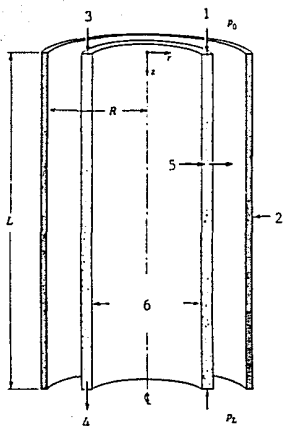
Velocidad de salida de cantidad de movimiento a través de la superficie cilíndrica situada en $r + \Delta r$ $\Rightarrow (2\pi r L \tau_{rz})|_{r+\Delta r}$

Velocidad de entrada de cantidad de movimiento a través de la superficie anular situada en $z = 0$ $\Rightarrow (2\pi r \Delta r v_z) (\rho v_z)|_{z=0}$

Velocidad de salida de cantidad de movimiento a través de la superficie anular situada en $z = L$ $\Rightarrow (2\pi r \Delta r v_z) (\rho v_z)|_{z=L}$

Fuerza de gravedad que actúa sobre la envoltura cilíndrica. $\Rightarrow (2\pi r \Delta r L) \rho g$

Fuerza de presión que actúa sobre la superficie anular situada en $z = 0$ $\Rightarrow (2\pi r \Delta r) P_0$



- 1 Presión
- 2 Pared del tubo
- 3 Entrada de cantidad de movimiento debida al flujo
- 4 Salida de cantidad de movimiento debida al flujo
- 5 Entrada y salida de cantidad de movimiento por transporte viscoso
- 6 Envoltura de espesor Δr a la que se aplica el balance de cantidad de movimiento.

Fig. A.104 Envoltura cilíndrica de un fluido sobre la cual se aplica el balance de cantidad de movimiento, para obtener el perfil de velocidad.

Fuerzas de presión que actúa sobre la superficie anular situada \rightarrow $-(2\pi r \Delta r) P_L$
 en $z = L$

Hay que tener presente que la entrada y salida se toma en la dirección positiva de los ejes.

Sumando las contribuciones en el balance de cantidad de movimiento, se obtiene:

$$\begin{aligned} & (2\pi r L \tau_{rz})|_r - (2\pi r L \tau_{rz})|_{r+\Delta r} + (2\pi r \Delta r \rho v_z^2)|_{z=0} \\ & - (2\pi r \Delta r \rho v_z^2)|_{z=L} + 2\pi r \Delta r L \rho g + 2\pi r \Delta r (P_0 - P_L) = 0 \end{aligned} \quad (A.106)$$

Como se supone que el fluido es incomprensible, v_z es la misma para $z = 0$ y $z = L$, por lo tanto, los términos tercero y cuarto se anulan. Dividiendo la ecuación (A.106) por $2\pi L \Delta r$ y pasando al límite, cuando Δr tiende hacia cero, queda:

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \left(\frac{(r \tau_{rz})|_{r+\Delta r} - (r \tau_{rz})|_r}{\Delta r} \right) = \left(\frac{P_0 - P_L}{L} + \rho g \right) r \quad (A.107)$$

El primer miembro de esta ecuación es por definición la primera derivada, y por lo tanto la ecuación (A.107) puede escribirse así:

$$\frac{d}{dr} (r \tau_{rz}) = \left(\frac{P_0 - P_L}{L} \right) r \quad (A.108)$$

en la que $P = P - \rho g z$

La ecuación (A.108) puede integrarse para obtener:

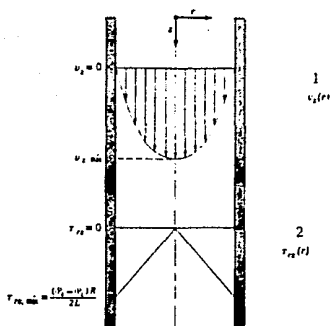
$$\tau_{rz} = \left(\frac{P_0 - P_L}{2L} \right) r + \frac{C_1}{r} \quad (A.109)$$

La constante C_1 tiene que ser cero si la densidad de flujo de cantidad de movimiento no es infinita para $r = 0$. La distribución de la densidad de flujo de cantidad de movimiento es, por lo tanto:

$$\tau_{rz} = \left(\frac{P_0 - P_L}{2L} \right) r \quad (A.110)$$

Esta distribución se indica en la figura (A.105).

La Ley de Newton de la viscosidad para este caso es:



- 1 Distribución parabólica de velocidad
- 2 Distribución lineal de la densidad de flujo de cantidad de movimiento.

Fig. A.105 Distribuciones de velocidad y densidad de flujo de cantidad de movimiento para el flujo en tubos cilíndricos.

$$\tau_{rz} = -\mu \frac{dv_z}{dr} \quad (\text{A.111})$$

Sustituyendo este valor en la ecuación (A.110) se obtiene la siguiente ecuación diferencial para la velocidad:

$$\frac{dv_z}{dr} = - \left(\frac{P_0 - P_L}{2\mu L} \right) r \quad (\text{A.112})$$

Integrando:

$$v_z = - \left(\frac{P_0 - P_L}{4\mu L} \right) r^2 + C_2 \quad (\text{A.113})$$

Teniendo presente la condición a la frontera de que v_z es cero para $r = R$, se obtiene el valor de $(P_0 - P_L)R^2 / 4\mu L$ para la constante C_2 . Por lo tanto la distribución de velocidad es:

$$v_z = \frac{(P_0 - P_L) R^2}{4\mu L} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (\text{A.114})$$

Este resultado nos indica que la distribución de velocidad para el flujo laminar de un fluido incomprensible en un tubo es parabólica.

A partir del perfil de velocidad se puede calcular fácilmente las siguientes magnitudes:

1) Velocidad máxima, $v_{z \text{ max}}$, tiene lugar para $r = 0$

$$v_{z \text{ max}} = \frac{(P_0 - P_L) R^2}{4\mu L} \quad (\text{A.115})$$

2) Velocidad media, $v_{z \text{ media}}$, se calcula sumando todas las velocidades en una sección transversal y dividiendo por el área de dicha sección:

$$v_{z \text{ media}} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^R v_z \, dr \, d\theta}{\int_0^{2\pi} \int_0^R r \, dr \, d\theta} = \frac{(P_0 - P_L) R^2}{8\mu L} \quad (\text{A.116})$$

Hay que anotar que $v_{z \text{ media}} = \frac{1}{2} v_{z \text{ max}}$

3) Velocidad volumétrica de flujo, Q , es el producto del área por la velocidad media.

$$Q = \frac{(\bar{P}_O - \bar{P}_L) R^4}{8\mu L} \quad (\text{A.117})$$

Establece la relación que existe entre la velocidad volumétrica de flujo y las fuerzas que originan dicho flujo (las fuerzas relacionadas con la caída de presión y la aceleración gravitacional).

4) La componente z de la fuerza del fluido que actúa sobre la superficie mojada de la tubería F_s , es exactamente la densidad de flujo de cantidad de movimiento integrado sobre el área mojada:

$$\begin{aligned} F_z &= (2 \pi R L) \left(-\mu \frac{dv_z}{dr} \right)_{r=R} = \pi R^2 (\bar{P}_O - \bar{P}_L) \\ &= \pi R^2 (\bar{P}_O - \bar{P}_L) + \pi R^2 L \rho g \end{aligned} \quad (\text{A.118})$$

Este resultado viene a decir que la fuerza neta que actúa en el sentido de la corriente sobre el cilindro de fluido, debido a la diferencia de presión y a la aceleración gravitacional, se equilibra exactamente por la fuerza viscosa F_z , que tiende a oponerse al movimiento del fluido.

Todos los resultados obtenidos son válidos solamente para valores del número de Reynolds inferiores a 2 100, para los que el flujo es laminar. Para este sistema se acostumbra definir el número de Reynolds por:

$$Re = D v_z \text{ media } \rho / \mu ; \text{ siendo } D = 2R, \text{ el diámetro del tubo.}$$

¹La densidad de flujo representa la velocidad de flujo por unidad de área.

²Reología - ciencia del flujo y la deformación, que estudia las propiedades mecánicas de los gases, líquidos, plásticos, sustancias asfálticas y materiales cristalinos.

³Se entiende por estado estacionario, que las condiciones en cada uno de los puntos de la corriente no varían con el tiempo. Es decir que una fotografía del sistema de flujo en el tiempo t sería exactamente igual a otra tomada al tiempo $t + \Delta t$.

⁴ \bar{P} representa el efecto combinado de la presión estática y la fuerza de gravitación, se puede definir en forma general $\bar{P} = p + \rho gh$, siendo h la distancia media hacia arriba (en sentido contrario a la gravedad) desde un plano cualquiera.

A.2 TRANSPORTE DE ENERGIA

Ley de Fourier de la conducción del calor

Consideremos una placa de un material sólido de superficie A , comprendida entre dos grandes láminas planas y paralelas separadas por una distancia Y . Inicialmente (para $t < 0$) el material sólido está en su totalidad a la temperatura T_0 . En el instante $t = 0$ la lámina inferior se pone bruscamente a una temperatura T_1 , ligeramente superior, que se mantiene constante. A medida que transcurre el tiempo varía el perfil de temperatura en la placa y finalmente, se alcanza una distribución lineal de temperatura en estado estacionario (figura A.201). Una vez alcanzadas las condiciones del estado estacionario, tiene que existir una velocidad constante de flujo de calor Q a través de la placa para que se mantenga a la diferencia de temperaturas $\Delta T = T_1 - T_0$. Se ha encontrado que para valores de T suficientemente pequeños se cumple la siguiente relación:

$$\frac{Q}{A} = K \frac{\Delta T}{Y} \quad (\text{A.201})$$

Es decir que el flujo de calor por unidad de área es directamente proporcional a la disminución de la temperatura con la distancia Y ; la constante de proporcionalidad K es la conductividad calorífica de la placa.

La ecuación (A.201) también se cumple para líquidos y gases situados entre las láminas, siempre que se tomen las precauciones necesarias para evitar la convección y radiación. Esta ecuación por lo tanto describe los procesos de conducción que tienen lugar en sólidos, líquidos y gases.

Al igual que en el transporte de cantidad de movimiento, resulta más conveniente expresar la ecuación (A.201) en forma diferencial. El flujo local de calor por unidad de área (densidad de flujo de calor) que tiene lugar en la dirección y positiva se designa por q_y . De acuerdo con esta notación la ecuación (A.201) tiene la siguiente forma:

$$q = -K \frac{dT}{dy} \quad (\text{A.202})$$

Esta ecuación es la forma unidimensional de la Ley de Fourier de la conducción de calor, que es válida cuando $T = T(y)$. Establece que la densidad de flujo de calor por conducción es proporcional al gradiente de temperatura, o dicho de una forma más gráfica, el calor se desliza cuesta abajo en la representación gráfica de la temperatura frente a una distancia.

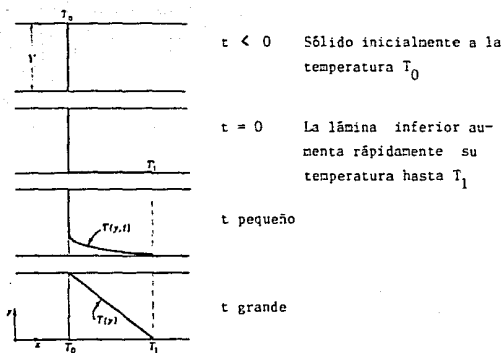


Fig. A.201 Formación del perfil de temperatura, en régimen estacionario, en una placa sólida situada entre dos láminas.

En un medio isótropo en el que la temperatura varía en las tres direcciones del espacio, puede escribirse una ecuación análoga a la (A.202) para cada una de las tres direcciones coordenadas:

$$q_x = -K \frac{\partial T}{\partial x} \quad q_y = -K \frac{\partial T}{\partial y} \quad q_z = -K \frac{\partial T}{\partial z}$$

Estas tres relaciones corresponden a los componentes de la ecuación vectorial:

$$q = -K \nabla T \quad (\text{A.203})$$

que es la forma tridimensional de la Ley de Fourier. Establece que el vector densidad de flujo de calor q es proporcional al gradiente de temperatura ∇T , y de sentido contrario. Por lo tanto, en un medio isótropo el calor fluye por conducción en la dirección en que el descenso de temperatura es más pronunciado. Para un fluido en movimiento q representa la densidad de flujo de energía calorífica relativa a la velocidad local del fluido. Además de la conductividad calorífica ya definida, se utiliza frecuentemente la difusividad térmica, α , que se define con la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{K}{\rho C_p} \quad (\text{A.204})$$

ρ = densidad C_p = calor específico por unidad de masa

Unidades de algunas magnitudes

En el sistema cgs las unidades correspondientes son:

$$[q_y] = \text{cal cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$$

$$[T] = ^\circ\text{K}$$

$$[y] = \text{cm}$$

y por lo tanto, de la ecuación (A.202) se deduce:

$$[K] = \text{cal cm}^{-1} \text{seg}^{-1} ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$[\alpha] = \text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$$

En el sistema inglés las unidades correspondientes son:

$$[q_y] = \text{Btu ft}^{-2} \text{hr}^{-1}$$

$$[T] = ^\circ\text{R}$$

$$[y] = \text{ft}$$

$$[K] = \text{Btu ft}^{-1} \text{ hr}^{-1} \text{ } ^\circ\text{R}^{-1}$$

$$[\alpha] = \text{ft}^2 \text{ hr}^{-1}$$

Con el fin de tener en cuenta la interconversión de la energía calorífica y mecánica, la Ley de Fourier a veces se expresa de la siguiente forma:

$$q_y = -J_c K \frac{dT}{dy} \quad (\text{A.205})$$

$$[q_y] = \text{erg cm}^{-2} \text{ seg}^{-1} \quad \text{o} \quad \text{ft} - \text{lb}_f \text{ ft}^{-2} \text{ hr}^{-1}$$

$$[K] = \text{cal cm}^{-1} \text{ seg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad \text{o} \quad \text{Btu ft}^{-1} \text{ hr}^{-1} \text{ } ^\circ\text{R}^{-1}$$

$$[T] = \text{ } ^\circ\text{K} \quad \text{o} \quad \text{ } ^\circ\text{R}$$

$$[y] = \text{cm} \quad \text{o} \quad \text{ft}$$

$$[J_c] = \text{erg cal}^{-1} \quad \text{o} \quad \text{ft} - \text{lb}_f \text{ Btu}^{-1}$$

Hay que observar que q_y/J_c es lo mismo que q_y , debido a que J_c es el equivalente mecánico del calor (adimensional). Por lo tanto las dos formas de la Ley de Fourier son equivalentes.

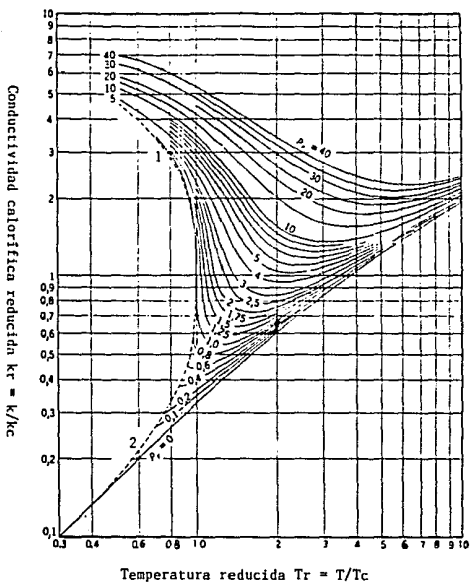
Variación de la conductividad calorífica en gases y líquidos con la temperatura y la presión

La figura (A.202) es una representación gráfica de la conductividad calorífica reducida $K_r = K/K_c$ que es la conductividad calorífica a una determinada temperatura y presión, dividida por la conductividad calorífica correspondiente a un punto crítico. Esta magnitud se ha representado en función de una temperatura reducida $T_r = T/T_c$ y la presión reducida $P_r = P/P_c$.

En la figura se puede observar que la conductividad calorífica de un gas a bajas presiones tiende hacia una función límite de la temperatura T ; para la mayor parte de los gases, este límite se alcanza prácticamente a la presión de 1 atm. La conductividad calorífica de los gases a baja densidad aumenta con la temperatura, mientras que para la mayor parte de los líquidos disminuye al aumentar dicha variable. En la región líquida la correlación es menos satisfactoria, y los líquidos asociados o polares, como el agua, pueden presentar un máximo de la curva de K frente a T .

Distribución de temperatura en sólidos

Considerar un sistema cuyas superficies sean normales a la dirección de conducción de calor. El balance de energía en condiciones de estado estacionario (independiente del tiempo) es el siguiente:



- 1 Líquido saturado
- 2 Vapor saturado

Fig. A.202 Conductividad calorífica reducida de los gases monoatómicos, en función de la temperatura y presiones reducidas.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de entrada} \\ \text{de energía calorífica} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de salida} \\ \text{de energía calorífica} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de producción de} \\ \text{energía calorífica} \end{array} \right\} = 0$$

La energía calorífica puede entrar o salir del sistema por el mecanismo de conducción de calor; de acuerdo con la Ley de Fourier. También puede entrar o salir del sistema de energía calorífica debido al movimiento global del fluido; este tipo de transporte a veces se denomina transporte convectivo, y la energía que entra o sale por este medio se llama entrada o salida de calor sensible. La energía calorífica puede producirse por degradación de energía eléctrica, por disminución de la velocidad de fragmentos nucleares liberados en los procesos de fusión, por degradación de energía mecánica (disipación viscosa), y por conversión de energía química en calor.

El balance general de energía es útil para la conducción de calor en estado estacionario en sólidos y fluidos no compresibles.

Distribución de temperatura en el sistema de flujo de calor a través de paredes compuestas

En los problemas de transmisión de calor se opera frecuentemente con conducción a través de paredes constituidas por capas de varios materiales, cada uno de los cuales con su propia y característica conductividad calorífica.

La figure (A.205) presenta una pared compuesta formada por tres materiales de distinto espesor, $x_1 - x_0$, $x_2 - x_1$ y $x_3 - x_2$ y diferentes conductividades caloríficas K^{01} , K^{12} y K^{23} . Para $x = x_0$ la sustancia llamada "01" está en contacto con un fluido a la temperatura T_a , y para $x = x_3$ la sustancia "23" está en contacto con un fluido a la temperatura T_b . La transmisión del calor en las superficies extremas para $x = x_0$ y $x = x_3$, viene dada por la Ley de Enfriamiento de Newton⁶, siendo h_0 y h_3 los correspondientes coeficientes de transmisión de calor. En la figura (A.203) se ha representado gráficamente el perfil de temperatura.

Inicialmente se deduce la ecuación diferencial para la conducción del calor en la región "01". Aplicando un balance a la lámina de volumen $WH \Delta x$, se obtiene:

$$q_x^{01} \Big|_x - q_x^{01} \Big|_{x+\Delta x} WH = 0 \quad (A.206)$$

Dividiendo por $WH \Delta x$ y tomando el límite cuando Δx tiende hacia cero:

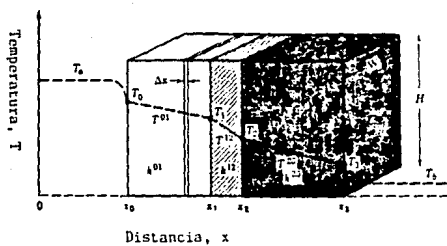


Fig. A.203 Conducción de calor a través de una pared compuesta situada entre dos corrientes de fluidos a temperaturas T_a y T_b .

$$\frac{dq_x^{01}}{dx} = 0 \quad (\text{A.207})$$

La integración de esta ecuación conduce a:

$$q_x^{01} = q_0 \quad (\text{una constante}) \quad (\text{A.208})$$

La constante q_0 es la densidad de flujo de calor en el plano $x = x_0$. Como en el estado estacionario la densidad de flujo de calor ha de ser la misma en las tres regiones:

$$q_x^{01} = q_x^{12} = q_x^{23} = q_0 \quad (\text{A.209})$$

y también sabemos que:

$$q_x^{01} = -k^{01} \frac{dT^{01}}{dx} \quad (\text{A.210})$$

con ecuaciones análogas para q_x^{12} y q_x^{23} . Combinando estas relaciones con la ecuación (A.209) se obtiene:

$$\begin{aligned} -k^{01} \frac{dT^{01}}{dx} &= q_0 \\ -k^{12} \frac{dT^{12}}{dx} &= q_0 \\ -k^{23} \frac{dT^{23}}{dx} &= q_0 \end{aligned} \quad (\text{A.211})$$

La integración de estas ecuaciones, siendo k^{01} , k^{12} y k^{23} constantes:

$$\begin{aligned} T_0 - T_1 &= -q_0 \left(\frac{x_0 - x_1}{k^{01}} \right) \\ T_1 - T_2 &= -q_0 \left(\frac{x_1 - x_2}{k^{12}} \right) \\ T_2 - T_3 &= -q_0 \left(\frac{x_2 - x_3}{k^{23}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.212})$$

Por otra parte, se sabe que la transferencia de calor en las superficies está dada por:

$$T_a - T_0 = \frac{q_0}{h_0}$$

$$T_3 - T_b = \frac{q_0}{h_3} \quad (\text{A.213})$$

Sumando estas cinco ecuaciones, se obtiene:

$$T_a - T_b = q_0 \left(\frac{1}{h_0} + \frac{x_1 - x_0}{k^{01}} + \frac{x_2 - x_1}{k^{12}} + \frac{x_3 - x_2}{k^{23}} + \frac{1}{h_3} \right) \quad (\text{A.214})$$

o bien:

$$q_0 = \frac{T_a - T_b}{\left(\frac{1}{h_0} + \sum_{i=1}^3 \frac{x_i - x_{i-1}}{k^{i-1,i}} + \frac{1}{h_3} \right)} \quad (\text{A.215})$$

Este resultado se puede escribir en forma análoga a la Ley de enfriamiento de Newton:

$$q_0 = U(T_a - T_b) \quad \text{o} \quad Q_0 = U(WH)(T_a - T_b) \quad (\text{A.216})$$

Siendo U el llamado coeficiente global de transferencia de calor:

$$U = \left(\frac{1}{h_0} + \sum_{i=1}^3 \frac{x_i - x_{i-1}}{k^{i-1,i}} + \frac{1}{h_3} \right)^{-1} \quad (\text{A.217})$$

Es evidente que este resultado puede generalizarse para incluir más capas en la pared compuesta.

La ecuación (A.215) resulta útil para calcular la velocidad de transferencia de calor a través de una pared compuesta que separa dos corrientes fluidas cuando se conocen las conductividades caloríficas y los coeficientes de transferencia de calor.

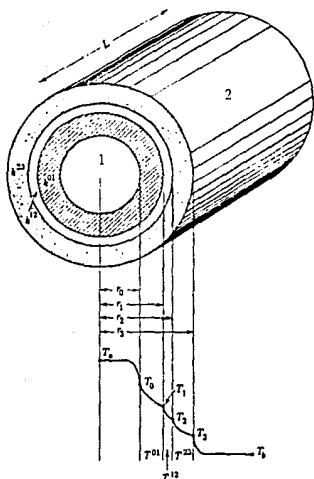
Distribución de temperatura en el sistema de flujo de calor a través de paredes cilíndricas compuestas

Se debe efectuar un desarrollo análogo al anterior, para el caso de una pared cilíndrica compuesta, figura (A.204).

El balance de energía calorífica aplicado a una envoltura de volumen $2\pi rL\Delta r$ situada en la región "01", da:

$$q_r^{01} \Big|_r \cdot 2\pi rL - q_r^{01} \Big|_{r+\Delta r} \cdot 2\pi(r+\Delta r)L = 0 \quad (\text{A.218})$$

Dividiendo por $2\pi L\Delta r$ y tomando el límite cuando $\Delta r \rightarrow 0$, se obtiene:



- 1 Fluido a la temperatura T_a del tubo interior.
- 2 Fluido a la temperatura T_b del tubo exterior.

Fig. A.204 Conducción de calor a través de una pared cilíndrica compuesta, siendo T_a la temperatura del fluido interior y T_b la del exterior.

$$\frac{d}{dr} (r q_r^{01}) = 0 \quad (\text{A.219})$$

La integración de esta ecuación para k^{01} , k^{12} y k^{23} constantes, conduce a:

$$r q_r^{01} = r_0 q_0 \quad (\text{una constante}) \quad (\text{A.220})$$

en la que r_0 es el radio inferior de la región "01", y q_0 es la densidad de flujo de calor en ella. Por lo tanto, para el estado estacionario podemos escribir las ecuaciones análogas a las ecuaciones (A.211):

$$\begin{aligned} -k^{01} r \frac{dT^{01}}{dr} &= r_0 q_0 \\ -k^{12} r \frac{dT^{12}}{dr} &= r_0 q_0 \\ -k^{23} r \frac{dT^{23}}{dr} &= r_0 q_0 \end{aligned} \quad (\text{A.221})$$

integrando estas ecuaciones para k^{01} , k^{12} y k^{23} constantes:

$$\begin{aligned} T_0 - T_1 &= r_0 q_0 \left(\frac{\ln r_1/r_0}{k^{01}} \right) \\ T_1 - T_2 &= r_0 q_0 \left(\frac{\ln r_2/r_1}{k^{12}} \right) \\ T_2 - T_3 &= r_0 q_0 \left(\frac{\ln r_3/r_2}{k^{23}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.222})$$

Sabemos que en las dos interfaces sólido - fluido se cumple:

$$T_a - T_0 = \frac{q_0}{h_0} \quad (\text{A.223})$$

$$T_3 - T_b = \frac{q_3}{h_3} = \frac{q_0 r_0}{h_3 r_3} \quad (\text{A.224})$$

Sumando estas cinco ecuaciones se puede obtener la siguiente expresión para q_0 en función de $T_a - T_b$:

$$Q_0 = 2 \pi L r_0 q_0 = \frac{2 \pi L (T_a - T_b)}{\left(\frac{1}{r_0 h_c} + \frac{\ln r_1/r_0}{k^{01}} + \frac{\ln r_2/r_1}{k^{12}} + \frac{\ln r_3/r_2}{k^{23}} + \frac{1}{r_3 h_3} \right)} \quad (\text{A.225})$$

Definimos ahora un coeficiente global de transferencia de calor basado en la superficie interna, U_0 :

$$Q_0 = U_0 (2 \pi r_0 L) (T_a - T_b) \quad (\text{A.226})$$

Combinando las ecuaciones (A.225 y A.226), se obtiene:

$$U_0 = r_0^{-1} \left(\frac{1}{r_0 h_c} + \sum_{i=1}^3 \frac{\ln r_i/r_{i-1}}{k^{i-1,i}} + \frac{1}{r_3 h_3} \right) \quad (\text{A.227})$$

El subíndice "0" que se ha puesto en U_0 indica que el coeficiente global de transferencia de calor está referido al radio r_0 . Este resultado puede generalizarse para un tubo cilíndrico constituido por n láminas, sustituyendo 3 por n las tres veces que aparece en la ecuación (A.227).

⁵Un medio isótropo presenta el mismo valor de las propiedades en cualquier dirección.

⁶En una interfase sólido-fluido la densidad de flujo de calor puede relacionarse con la diferencia entre la temperatura de la interfase y la temperatura del fluido

$$q = h(T - T_{\text{fluido}})$$

Esta relación es la Ley de Enfriamiento de Newton; h es el coeficiente de transferencia de calor.

A.3 TRANSPORTE DE MASA

Definiciones básicas

Concentración masa, ρ_i , es la masa de la especie i por unidad de volumen de solución (M/L³).

Concentración molar, $C_i = \rho_i/M_i$, es el número de moles de la especie i por unidad de volumen de solución (moles/L³).

Velocidad de la especie i , v_i , con respecto a los ejes coordenados (L/t).

Velocidad media de masa, v , se define como:

$$v = \frac{\sum_i^n \rho_i v_i}{\sum_i^n \rho_i}$$

Velocidad local, ρv , es la velocidad con que la masa atraviesa una sección unidad colocada perpendicularmente a la velocidad v .

Velocidad media molar, v^* , se define como:

$$v^* = \frac{\sum_i^n C_i v_i}{\sum_i^n C_i}$$

Velocidad local, Cv^* , es la velocidad local con la que los moles atraviesan una sección unidad colocada perpendicularmente a la velocidad v^* .

$v_i - v$ = velocidad de difusión de i con respecto a v .

$v_i - v^*$ = velocidad de difusión de i con respecto a v^* .

$j_i = \rho_i(v_i - v)$. Densidad de flujo de masa relativa a la v M/tL²

$J_i = C_i(v_i - v)$. Densidad de flujo molar relativa a la v Moles/tL²

$j_i^* = \rho_i(v_i - v^*)$. Densidad de flujo de masa relativa a la v^* M/tL²

$J_i^* = C_i(v_i - v^*)$. Densidad de flujo de molar relativa a la v^* Moles/tL²

Ley de Fick de la difusión

La viscosidad μ se ha definido en la ecuación (A.102), como el factor de proporcionalidad entre la densidad de flujo de cantidad de movimiento y el gradiente de velocidad (Ley de Newton de la viscosidad). En la ecuación (A.203) se ha definido la conductividad calorífica K , como el factor de proporcionalidad entre la densidad de flujo de calor y el gradiente de tempe-

ratura (Ley de Fourier) de la conducción del calor). De esta manera análoga se define la difusividad o Coeficiente de difusión $D_{AB} = D_{BA}$ en un sistema binario:

$$J_A^* = - C D_{AB} \nabla x_A \quad (\text{A.301})$$

que es la primera Ley de Fick de la difusión, expresada para la densidad de flujo molar de difusión J_A^* . Esta ecuación establece que la especie A se difunde (se mueve con relación a la mezcla) en la dirección decreciente de la fracción molar de A, de la misma forma que el calor fluye por conducción en la dirección de temperatura decreciente.

Tiene gran importancia la forma de la primera Ley de Fick escrita para N_A , la densidad de flujo molar relativa a coordenadas estacionarias:

$$N_A = x_A (N_A + N_B) - C D_{AB} \nabla x_A \quad (\text{A.302})$$

Esta ecuación indica que la densidad de flujo de difusión N_A , con relación a un eje de coordenadas estacionarias, es la resultante de dos magnitudes vectoriales: el vector $x_A (N_A + N_B)$, que es la densidad de flujo molar de A que resulta del movimiento global del fluido, y el vector:

$$J_A = - C D_{AB} \nabla x_A$$

que es la densidad de flujo de A que resulta de la difusión superpuesta al flujo global.

Las unidades de la difusividad D_{AB} son cm^2/seg o m^2/hr . Hay que observar que la viscosidad cinemática ν y la difusividad térmica α también tienen las mismas unidades. La analogía de estas tres magnitudes se deduce de las siguientes ecuaciones para las densidades de flujo de masa, cantidad de movimiento y energía, en sistemas unidimensionales:

$$j_{Ay} = - D_{AB} \frac{d}{dy} (\rho A) \quad \text{Ley de Fick para constante} \quad (\text{A.303})$$

$$\tau_{yx} = - \nu \frac{d}{dy} (\rho v_x) \quad \text{Ley de Newton para constante} \quad (\text{A.304})$$

$$q_y = - \alpha \frac{d}{dy} (\rho C_p T) \quad \text{Ley de Fourier para } C_p \text{ constante.} \quad (\text{A.305})$$

Estas ecuaciones establecen, respectivamente, que (a) el transporte de masa tiene lugar a causa de un gradiente de concentración, (b) el transporte de cantidad de movimiento tiene lugar a causa de un gradiente de concentración de cantidad de movimiento, y (c) el transporte de energía

tiene lugar a causa de un gradiente de concentración de energía. Estas analogías no pueden aplicarse a los problemas bi y tridimensionales puesto que ϵ es una magnitud tensorial con nueve componentes, mientras que j_A y q son vectores con tres componentes.

Variación de la difusividad con la presión y la temperatura

La difusividad D_{AB} de un sistema binario es una función de la temperatura, presión y composición, mientras que la viscosidad y conductividad calorífica K de un fluido puro son sólo funciones de la temperatura y la presión.

Para las mezclas gaseosas binarias a baja presión, D_{AB} es inversamente proporcional a la presión, aumenta con la temperatura y es casi independiente de la composición, para una mezcla de dos gases determinados.

Distribuciones de concentración

Se ha indicado que existen varias clases de densidad de flujo de materia, en esta parte se utilizará la densidad de flujo N_A , es decir, el número de moles de A que atraviesan la unidad de área en la unidad de tiempo, estando la unidad de área fija en el espacio. Para los sistemas de dos componentes relacionaremos la densidad de flujo molar con el gradiente de concentración mediante la siguiente expresión:

$$N_{Az} = -C D_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z} + x_A (N_{Az} + N_{Bz}) \quad (\text{A.306})$$

Densidad de flujo con respecto a ejes fijos.	Densidad de flujo que resulta de la difusión.	Densidad de flujo que resulta del flujo global.
--	---	---

Es importante aclarar que la difusión puede ocurrir en sistemas reaccionantes y no reaccionantes. En el caso de existir reacción química, puede ser de dos tipos: homogéneos, en los que el cambio químico tiene lugar en todo el volumen del fluido, y heterogéneos, en los que dicho cambio ocurre solamente en una región restringida del sistema, tal como la superficie del catalizador.

Para el planteamiento de problemas en los que intervienen reacciones químicas es preciso disponer de información acerca de la velocidad con que se forman o desaparecen las diferentes especies químicas durante la reacción. Esto le corresponde a la cinética química, la rama de la fisicoquímica que estudia

los mecanismo de las reacciones química y la velocidad con que éstas se producen. A este respecto, es preciso indicar la notación que se ha de utilizar para las constantes de velocidad de reacción. Para reacciones heterogéneas, la velocidad de reacción en la superficie catalítica puede expresarse mediante una reacción de la forma:

$$R_A = K_n C_A^n \quad (\text{A.307})$$

$$[R_A] = \text{moles cm}^{-3} \text{ seg}^{-1}$$

$$[C_A] = \text{moles cm}^{-3}$$

El exponente n representa el orden de la reacción; para una reacción de primer orden; $[K_1] = \text{seg}^{-1}$. Para reacciones heterogéneas, la velocidad de reacción en la superficie catalítica puede expresarse mediante la siguiente expresión:

$$N_{Az \text{ superficie}} = K'_n C_A^n \text{ superficie} \quad (\text{A.308})$$

$$[N_{Az}] = \text{moles cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$$

$$[C_A] = \text{moles cm}^{-3}$$

En este caso $[K'_1] = \text{seg}^{-1}$. Se observa que K_n representa una constante de velocidad de origen volumétrico, mientras que K'_n corresponde a una constante de velocidad de origen superficial.

Una vez aclarada la clase de densidad de flujo y las expresiones que se van a emplear, se plantea un balance de materia para una determinada especie química en una delgada envoltura de sólido o fluido. De acuerdo con la Ley de Conservación de la Materia puede expresarse de la siguiente forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de entrada} \\ \text{de materia de A} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de salida} \\ \text{de materia de A} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de producción} \\ \text{de materia de A por} \\ \text{reacción homogénea} \end{array} \right\} = 0$$

La ley de conservación de la materia también puede expresarse en moles. La especie química A puede entrar o salir del sistema en virtud de la difusión o del movimiento global del fluido. Por otra parte, la especie A también se puede formar o destruir a causa de reacciones químicas homogéneas.

Distribuciones de concentración en un sistema de difusión
con reacción química heterogénea

Consideremos un reactor catalítico, tal como el que se indica en la figura (A.301a) en el que se realiza una reacción de dimerización $2A \rightarrow A_2$. Un sistema de este grado de complejidad no puede describirse exactamente mediante un desarrollo teórico. Sin embargo, se puede obtener cierta información analizando un modelo altamente simplificado.

Por ejemplo, imaginemos que una partícula catalítica está rodeada por una película gaseosa estancada a través de la cual se difunde A para alcanzar la superficie del catalizador, figura (A.301b). Suponer que la reacción $2A \rightarrow A_2$ se produce instantáneamente en la superficie catalítica y que el producto A_2 se difunde después en sentido contrario a través de la película gaseosa hasta alcanzar la corriente turbulenta del gas que consta de A y A_2 . Se debe encontrar una expresión para la velocidad local de conversión de A en A_2 , cuando se conoce el espesor efectivo de la película gaseosa δ , y las composiciones globales x_{A0} y x_{A_20} de la corriente. Se supone que la película gaseosa es isotérmica aunque para muchas reacciones catalíticas no se puede despreciar el calor que se genera en la reacción.

Para el caso, que se representa en la figura (A.301b), se mueve un mol de A_2 en la dirección z negativa por cada dos moles de A que se mueven en la dirección z positiva, según se deduce de la estequiometría de la reacción. Por lo tanto, en estado estacionario:

$$N_{A_2z} = \frac{1}{2} N_{Az} \quad (\text{A.309})$$

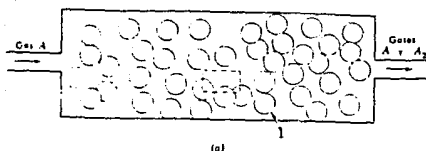
para cualquier valor de z. Sustituyendo esta relación en la ecuación (A.302) y despejando N_{Az} , se obtiene:

$$N_{Az} = \frac{CD_{AA_2} \frac{dx_A}{dz}}{1 - \frac{1}{2} x_A} \quad (\text{A.310})$$

Esta expresión para N_{Az} , en función del gradiente de concentración se obtuvo mediante la Ley de difusión y la estequiometría de la reacción.

Aplicando un balance de materia para la especie A a una lámina delgada de la película gaseosa de espesor Δz y de área S,

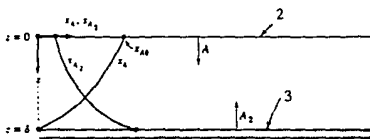
$$SN_{Az} \Big|_z - SN_{Az} \Big|_{z+\Delta z} = 0$$



(a)

1 Esferas recubiertas con un material catalítico

2 Extremo de la película gaseosa hipotética



(b)

3 Superficie catalítica donde $2A \rightarrow A_2$ irreversible e instantáneamente.

Fig. A.301 (a) Diagrama esquemático de un reactor catalítico en el que A se convierte en B.
 (b) Representación idealizada (o modelo) del problema de difusión en las proximidades de una partícula catalítica [amplificación de la región punteada en (a)].

dividiendo por $S \Delta z$, y pasando al límite cuando Δz tiende a cero, resulta que:

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = 0 \quad (\text{A.311})$$

Introduciendo en esta expresión el valor de N_{Az} de la ecuación anterior, se obtiene (para CD_{AA_2} constante):

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{2}x_A} \frac{dx_A}{dz} \right) = 0 \quad (\text{A.312})$$

Integrando dos veces con respecto a z , se llega a:

$$- 2 \ln \left(1 - \frac{1}{2}x_A \right) = C_{1z} + C_2 \quad (\text{A.313})$$

Las constantes de integración se calculan utilizando las condiciones de frontera:

$$\text{para } z = 0 \quad x_A = x_{A0}$$

$$\text{para } z = \delta \quad x_A = 0$$

El resultado final para el perfil de concentración en la película gaseosa es:

$$\left(1 - \frac{1}{2}x_A \right) = \left(1 - \frac{1}{2}x_{A0} \right)^{1 - (z/\delta)} \quad (\text{A.314})$$

La ecuación (A.310) puede utilizarse ahora para obtener la densidad de flujo molar a través de la película:

$$N_{Az} = \frac{2CD_{AA_2}}{\delta} \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{2}x_{A0}} \right) \quad (\text{A.315})$$

La magnitud N_{Az} puede interpretarse también como la velocidad de dimerización por unidad de área de la superficie catalítica.

Es importante resaltar, que aunque la reacción química tiene lugar de forma instantánea en la superficie catalítica, la conversión de A a A_2 procede a una velocidad finita debido a que los procesos de difusión están en serie con los de reacción. Por lo tanto, se puede decir que la conversión de

A a A_2 está controlada por la difusión.

En este tratamiento se ha supuesto que la dimerización se produce instantáneamente en la superficie del catalizador. En el siguiente ejemplo, se puede observar como afectan las velocidades de reacción finitas en la superficie catalítica.

Distribuciones de concentración en un sistema de difusión con reacción heterogénea lenta

El sistema es el mismo que en el caso anterior, pero se considera que la reacción $2A \rightarrow A_2$ no es instantánea en la superficie catalítica (para $z = \delta$). Se supone que la velocidad con la que desaparece A en la superficie catalítica es proporcional a la concentración de A en dicha superficie:

$$N_{Az} = K_1' C_A = C K_1' x_A \quad (\text{A.316})$$

en la que K_1' es la constante de velocidad.

Se procede exactamente igual hasta la ecuación (A.313):

$$-2 \ln \left(1 - \frac{1}{2} x_A \right) = C_{1z} + C_2$$

Las constantes de integración se calculan utilizando las condiciones de frontera:

$$\text{para } z = 0 \quad x_A = x_{A0}$$

$$\text{para } z = \delta \quad x_A = \frac{N_{Az}}{CK_1'}$$

siendo a su vez N_{Az} una constante para el estado estacionario. Determinando las constantes de integración para las condiciones de frontera, se llega a:

$$\left(1 - \frac{1}{2} x_A \right) = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{N_{Az}}{CK_1'} \frac{z}{\delta} \right) \left(1 - \frac{1}{2} x_{A0} \right)^{1 - (z/\delta)} \quad (\text{A.317})$$

A partir de la ecuación (A.310) se puede calcular N_{Az} para $z = 0$:

$$N_{Az} = \frac{2CD_{AA2}}{\delta} \ln \left(\frac{1 - \frac{1}{2} (N_{Az}/CK_1')}{1 - \frac{1}{2} x_{A0}} \right) \quad (\text{A.318})$$

Esta es una trascendental ecuación de N_{Az} en función de x_{Ao} , K'_1 , CD_{AA} y δ .
 Cuando K'_1 es grande, el logaritmo de:

$$1 - \frac{1}{2} (N_{Az}/CK'_1)$$

puede desarrollarse en serie mediante la fórmula de Taylor, despreciando todos los términos a excepción del primero. De esta forma, se llega a:

$$N_{Az} = \frac{2CD_{AA} / \delta}{1 + (D_{AA2} / K'_1 \delta)} \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{2} x_{Ao}} \right) \quad (A.319)$$

Esta es una expresión para la velocidad de los procesos de reacción y difusión combinados. El grupo adimensional $D_{AA2} / K'_1 \delta$ describe el efecto de la velocidad de reacción superficial sobre los procesos globales de difusión - reacción.

B FUNCIONES HIPERBOLICAS

B.1 FUNCIONES HIPERBOLICAS

Frecuentemente aparecen funciones exponenciales de suma importancia. Estas funciones son:

$$f = \left(\theta, \frac{e^{\theta} - e^{-\theta}}{2} \right) \quad g = \left(\theta, \frac{e^{\theta} + e^{-\theta}}{2} \right) \quad (\text{B.101})$$

donde θ es cualquier número real.

Estas expresiones están relacionadas con una hipérbola de una manera muy parecida a como el seno y el coseno están relacionados con un círculo unitario. Es por esto que dichas expresiones se llaman seno hiperbólico y coseno hiperbólico, respectivamente.

$$\text{Senh } \theta = \frac{e^{\theta} - e^{-\theta}}{2} \quad (\text{B.102})$$

$$\text{Cosh } \theta = \frac{e^{\theta} + e^{-\theta}}{2} \quad (\text{B.103})$$

Para explicar la relación que existe entre las funciones hiperbólicas y las circulares seguiremos el siguiente tratamiento. Las funciones $\text{sen } \phi$, $\text{cos } \phi$, etc., se definen en relación a la circunferencia $x^2 + y^2 = 1$, es por esta razón que se denominan funciones trigonométricas circulares.

Sea $P(x,y)$ un punto de la circunferencia en el primer cuadrante y sea $\phi = \text{arco AP}$ (figura B.101). El área del sector OAP es igual a $\phi r^2/2$, donde r es el radio del círculo. Puesto que el área del triángulo OAB es $xy/2$, el número ϕ puede tomarse como la razón entre el área del sector y el área del triángulo.

Esto es,

$$\phi = \frac{\text{área del sector OAP}}{\text{área del triángulo OAB}} = \frac{\phi r^2/2}{xy/2} = \frac{\phi/2}{1/2} \quad (\text{B.104})$$

Debido a que se trata de un círculo unitario $r = 1$, $x = 1$ y $y = 1$. Además de que:

$$\text{Sen } \phi = \frac{PC}{OP} \quad \text{como } OP = 1 \quad \text{Sen } \phi = PC = y \quad (\text{B.105})$$

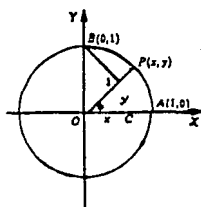


Fig. B.101 Definición de la medida circular de un ángulo en términos de un área (círculo unitario).

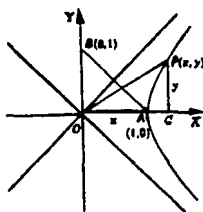


Fig. B.102 Definición de la medida hiperbólica de un ángulo en términos de un área (hipérbola unitaria).

$$\cos \theta = \frac{OC}{OP} \quad \text{como } OP = 1 \quad \cos \theta = OC = x \quad (\text{B.106})$$

Esta manera de considerar θ nos permite desarrollar una trigonometría basada en la hipérbola $x^2 - y^2 = 1$, análoga a la de la circunferencia. Sea $P(x, y)$ un punto de esta hipérbola en el primer cuadrante, (figura B.102).

$$\theta = \frac{\text{área del sector OAP}}{\text{área del triángulo OAP}} = \frac{\text{área del sector OAP}}{1/2} \quad (\text{B.107})$$

Ahora,

Área del sector OAP = área del triángulo OCP - área bajo la hipérbola ACP

El área bajo la hipérbola se puede encontrar por cálculo así:

la ecuación de la curva es:

$$y = +\sqrt{x^2 - 1}$$

y el área está dada por:

$$\text{Área ACP} = \int_1^x \sqrt{z^2 - 1} \, dz \quad (\text{B.108})$$

(Se ha cambiado la variable para distinguir a x como la abscisa del punto P).

$$\begin{aligned} \int_1^x \sqrt{z^2 - 1} \, dz &= \left[\frac{z}{2} \sqrt{z^2 - 1} - \frac{1}{2} \ln(z + \sqrt{z^2 - 1}) \right]_1^x \\ &= \frac{x}{2} \sqrt{x^2 - 1} - \frac{1}{2} \ln(x + \sqrt{x^2 - 1}) \end{aligned}$$

Como la ecuación de la hipérbola es $x^2 - y^2 = 1$, entonces $y = \sqrt{x^2 - 1}$.

$$\text{Área ACP} = \frac{1}{2} xy - \frac{1}{2} \ln(x + y) \quad (\text{B.109})$$

$$\text{Área OCP} = \frac{1}{2} xy \quad (\text{B.110})$$

De aquí obtenemos:

$$\begin{aligned} \text{Área del sector OAP} &= \frac{1}{2} xy - \frac{1}{2} xy + \frac{1}{2} \ln(x + y) \\ &= \frac{1}{2} \ln(x + y) \end{aligned} \quad (\text{B.111})$$

De la ecuación (B.107) tenemos:

$$\theta = \ln(x + y) \quad (B.112)$$

Ahora definimos:

$$\text{Senh } \theta = PC = y \quad (E.113)$$

$$\text{Cosh } \theta = OC = x \quad (B.114)$$

por analogía con la definición de Sen θ y Cos θ que aparecen en las ecuaciones (B.105) y (B.106).

Al aplicar la función exponencial la ecuación (B.112), obtenemos:

$$e^{\theta} = x + y \quad e^{-\theta} = \frac{1}{x + y} \quad (B.115)$$

De esta manera a partir de las ecuaciones (B.113) y (B.115) tenemos que:

$$\begin{aligned} \frac{e^{\theta} - e^{-\theta}}{2} &= \frac{x + y - 1/(x + y)}{2} \cdot \frac{(x + y)}{(x + y)} \\ &= \frac{(x + y)^2 - 1}{2(x + y)} \\ &= \frac{x^2 + 2xy + y^2 - 1}{2(x + y)} \end{aligned}$$

y de la ecuación de la hipérbola: $x^2 = 1 + y^2$

$$\begin{aligned} &= \frac{1 + y^2 + 2xy + y^2 - 1}{2(x + y)} \\ &= \frac{2xy + 2y^2}{2x + 2y} \\ &= \frac{y(2x + 2y)}{2x + 2y} \\ &= y \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\text{Senh } \theta = y = \frac{e^{\theta} - e^{-\theta}}{2}$$

Del mismo modo, de las ecuaciones (B.114) y (B.115) tenemos que:

$$\begin{aligned} \frac{e^{\theta} + e^{-\theta}}{2} &= \frac{x + y + 1/(x + y)}{2} \\ &= \frac{x^2 + 2xy + y^2 + 1}{2(x + y)} \end{aligned}$$

= x

Por tanto:

$$\text{Cosh } \theta = x = \frac{e^{\theta} + e^{-\theta}}{2}$$

Aunque estas deducciones geométricas suponen que $P(x,y)$ está en el primer cuadrante, sin embargo, las definiciones analíticas de $\sinh \theta$ y $\cosh \theta$ no están sujetas a tal restricción. Estas funciones hiperbólicas están definidas para todos los valores reales de θ .

Obsérvese que θ no es la medida usual, ángulo AOP ϕ ; se puede considerar como una nueva medida de este ángulo, su medida hiperbólica.

La gráfica $Y = \cosh \theta$ se puede obtener por el método de suma de ordenadas. El método consiste en dibujar las gráficas de $y = 1/2 e^{\theta}$ y $y = 1/2 e^{-\theta}$, que se muestran como curvas discontinuas en la figura (B.103). En seguida hay que sumar las ordenadas de los puntos de las dos gráficas, para así obtener las ordenadas de la gráfica $Y = \cosh \theta$. Es evidente que el rango de las ordenadas es $[1, \infty)$.

La gráfica de $Y = \sinh \theta$ también puede obtenerse sumando las ordenadas de las gráficas $y = 1/2 e^{\theta}$ y $y = -1/2 e^{-\theta}$ como se ilustra en la figura (B.104).

Otras funciones hiperbólicas se definen por las siguientes reglas:

$$\tanh \theta = \frac{\sinh \theta}{\cosh \theta} = \frac{e^{\theta} - e^{-\theta}}{e^{\theta} + e^{-\theta}}$$

$$\coth \theta = \frac{e^{\theta} + e^{-\theta}}{e^{\theta} - e^{-\theta}} \quad \theta \neq 0$$

$$\text{sech } \theta = \frac{1}{\cosh \theta}$$

$$\text{csch } \theta = \frac{1}{\sinh \theta} \quad \theta \neq 0$$

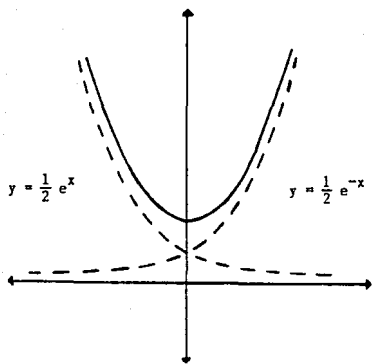


Fig. B.103 $Y = \cosh \theta$

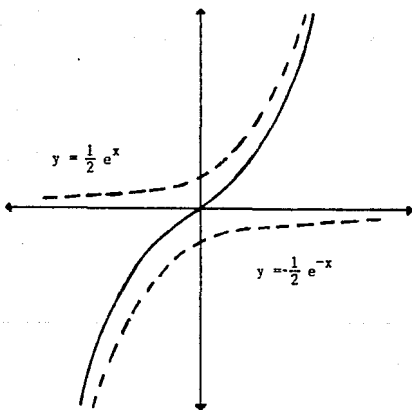


Fig. B.104 $Y = \sinh \theta$

C A N A L I S I S V E C T O R I A L

C.1 ALGEBRA VECTORIAL

Escalares y vectores

Un escalar es una cantidad física que se caracteriza por magnitud, tal como masa, tiempo o temperatura. Se especifica con un número real.

Un vector es una cantidad física que se caracteriza simultáneamente por magnitud y dirección, tal como desplazamiento, fuerza, o velocidad.

Gráficamente, un vector A se representa por un segmento de recta dirigido PQ como se ilustra en la figura (C.101). El vector A tiene una dirección de P hacia Q . El punto P se llama punto inicial y Q el punto final de A . La longitud PQ del segmento de recta representa la magnitud de A y se denota por $|A|$.

Si los puntos P, Q de la figura (C.101) coinciden, entonces el vector se llama vector cero y se denota con O . Tiene magnitud cero y dirección arbitraria.

Dos vectores A y B son iguales,

$$A = B, \quad (C.101)$$

cuando tienen la misma magnitud y dirección, como se muestra en la figura C.102. Esto no implica que dos vectores iguales coincidan en el espacio.

Multiplicación de un vector por un escalar

Sean A un vector y m un escalar. Entonces el vector mA , como se muestra en la figura (C.103), se define como sigue:

- (1) La magnitud de mA es $|m| |A|$: $|mA| = |m| |A|$.
- (2) Si $m > 0$ y $A \neq 0$, entonces la dirección de mA es la de A .
- (3) Si $m < 0$ y $A \neq 0$, entonces la dirección de mA es la opuesta de la de A .
- (4) Si $m = 0$ o $A = 0$, mA es O : $OA = mO = O$.

Adición y sustracción de vectores

Dados dos vectores A y B , la suma o resultante:

$$C = A + B \quad (C.102)$$



Fig. C.101 Representación geométrica de un vector.



Fig. C.102 Vectores iguales

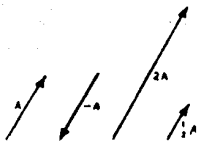


Fig. C.103 Multiplicación de un vector por escalares.

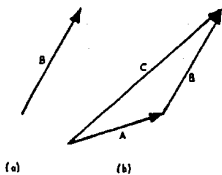


Fig. C.104 Adición de vectores.

es un único vector determinado como sigue: Si el punto inicial de B se coloca en el punto terminal de A, entonces el resultante C es el vector cuyo punto inicial está en el punto inicial de A y cuyo punto final está en el punto final de B (figura C.104).

Como se muestra en la figura (C.105), la diferencia (A - B) de dos vectores A y B es la suma entre A y (-B); es decir,

$$C = A - B = A + (-B). \quad (C.103)$$

Si los vectores A y B tienen un punto inicial en común, entonces A - B es el vector que va del punto final de B al punto final de A. Esto se ilustra en la figura (C.106).

La adición entre vectores tiene las propiedades siguientes:

$$\begin{array}{ll} A + B = B + A & \text{[Ley conmutativa]} \\ A + (B + C) = (A + B) + C & \text{[Ley asociativa]} \\ m(A + B) = mA + mB & \text{[Ley distributiva]} \\ (m + n)A = mA + nA & \text{[Ley distributiva escalar]} \\ A + 0 = A & \text{[Identidad]} \\ A + (-A) = 0 \text{ o } A - A = 0 & \text{[Inverso]} \end{array}$$

Producto escalar o producto punto

El producto punto o escalar de dos vectores A y B es un escalar $A \cdot B$ (que se lee A punto B) dado por:

$$A \cdot B = |A| |B| \cos \theta = AB \cos \theta, \quad (C.104)$$

donde θ es el ángulo entre A y B y $0 \leq \theta \leq \pi$. (figura C.107).

Por lo tanto, el ángulo θ entre A y B se puede expresar como:

$$\cos \theta = \frac{A \cdot B}{AB}, \quad (C.105)$$

o sea

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{A \cdot B}{AB} \right), \quad (C.106)$$

Con tal que $A \neq 0$ y $B \neq 0$.

El producto escalar tiene las siguientes propiedades:

$$A \cdot B = B \cdot A \quad \text{[Ley conmutativa]}$$

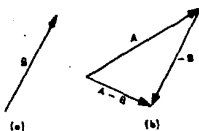


Fig. C.105 Sustracción de vectores.

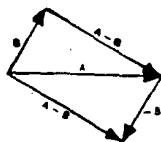


Fig. C.106 Sustracción de vectores.

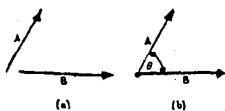


Fig. C.107 El ángulo entre A y B.

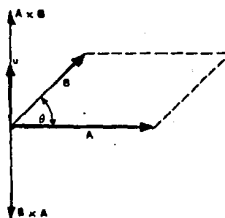


Fig. C.108 El vector producto de dos vectores.

$$A \cdot (B + C) = A \cdot B + A \cdot C \quad [\text{Ley distributiva}]$$

$$(mA) \cdot B = A \cdot (mB) = m(A \cdot B)$$

$$A \cdot A = A^2 = A^2,$$

donde m es un escalar arbitrario.

Producto vectorial o producto cruz

El producto cruz o vectorial de dos vectores A y B es un vector $A \times B$ (que se lee A cruz B) dado por:

$$A \times B = |A| |B| \operatorname{sen} \theta u = (AB \operatorname{sen} \theta)u, \quad (\text{C.107})$$

donde θ es el ángulo entre A y B , $0 < \theta < \pi$, y u es un vector unitario tal que $u \perp A$, $u \perp B$. La dirección de u es la de avance de un tornillo de rosca derecha cuando A rota hacia B un ángulo θ (figura C.108).

El producto vectorial tiene las siguientes propiedades:

$$A \times B = -B \times A \quad [\text{Ley anticonmutativa o pseudo-simétrica}]$$

$$A \times (B + C) = A \times B + A \times C \quad [\text{Ley distributiva}]$$

$$(mA) \times B = A \times (mB) \quad mA \times B$$

$$A \times A = 0$$

C.2 VECTORES EN EL SISTEMA COORDENADO RECTANGULAR

En la primera parte se representó un vector con un segmento dirigido. Si ahora colocamos el punto inicial del vector A en el origen de un sistema coordenado rectangular, entonces el vector A se puede especificar por las coordenadas rectangulares (x_1, y_1, z_1) del punto final, como se muestra en la figura (C.201). Un vector en tres dimensiones se define como una terna ordenada de números reales, es decir,

$$A = [A_1, A_2, A_3] \quad (C.201)$$

donde A_1, A_2 y A_3 se llaman las componentes de A, con respecto al sistema coordenado dado y son números reales.

El vector cero O es un vector cuyas componentes son todas cero, es decir

$$O = [0, 0, 0] \quad (C.202)$$

Algebra vectorial

Dos vectores son iguales si y solamente si sus componentes correspondientes son iguales. Analíticamente, si $A = [A_1, A_2, A_3]$ y $B = [B_1, B_2, B_3]$

$$A = B = A_1 = B_1, A_2 = B_2, A_3 = B_3 \quad (C.203)$$

El producto de un vector A y un escalar m se obtiene por multiplicación de las componentes de A por m; es decir

$$mA = m[A_1, A_2, A_3] = [mA_1, mA_2, mA_3] \quad (C.204)$$

Haciendo $m = -1$, el negativo de A es:

$$-A = (-1)A = [-A_1, -A_2, -A_3] \quad (C.205)$$

y haciendo $m = 0$, el vector cero es:

$$O = 0A = [0, 0, 0] \quad (C.206)$$

La suma o resultante de dos vectores A y B es un vector C que se obtiene sumando las componentes correspondientes de A y B; es decir

$$C = A + B$$

donde

$$C = [C_1, C_2, C_3] = [A_1 + B_1, A_2 + B_2, A_3 + B_3] \quad (C.207)$$

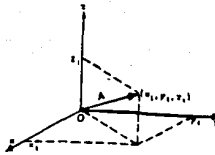


Fig. C.201 Vector A en un sistema coordenado rectangular.

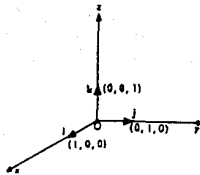


Fig. C.202 Vectores base en un sistema coordenado rectangular.

La diferencia $A - B$ de dos vectores A y B es un vector C que se obtiene sumando A y $-B$; es decir:

$$C = A - B = A + (-1)B,$$

donde

$$C = [C_1, C_2, C_3] = [A_1 - B_1, A_2 - B_2, A_3 - B_3] \quad (C.208)$$

La magnitud o longitud del vector $A = [A_1, A_2, A_3]$ en la figura (C.201) se denota por $|A|$ o A , y:

$$|A| = A = (A_1^2 + A_2^2 + A_3^2)^{\frac{1}{2}} \quad (C.209)$$

Vectores base

Los tres vectores unitarios:

$$i = [1, 0, 0], \quad j = [0, 1, 0], \quad k = [0, 0, 1], \quad (C.210)$$

son los vectores base del sistema coordenado rectangular. Geométricamente, son vectores unitarios en la dirección positiva sobre los ejes x , y , z respectivamente, como se muestra en la figura (C.202).

Un vector de posición r está determinado por un punto del espacio con las coordenadas (x, y, z) ; es decir:

$$\begin{aligned} r &= [x, y, z] \\ &= xi + yj + zk \end{aligned} \quad (C.211)$$

Expresiones analíticas para multiplicación de vectores

El producto escalar de los vectores A y B es un escalar:

$$A \cdot B = A_1 B_1 + A_2 B_2 + A_3 B_3 \quad (C.212)$$

El producto vectorial de vectores A y B es un vector:

$$A \times B = [A_2 B_3 - A_3 B_2, A_3 B_1 - A_1 B_3, A_1 B_2 - A_2 B_1]$$

o sea

$$A \times B = (A_2 B_3 - A_3 B_2)i + (A_3 B_1 - A_1 B_3)j + (A_1 B_2 - A_2 B_1)k \quad (C.213)$$

En forma de determinante, se puede escribir como:

$$A \times B = \begin{vmatrix} i & j & k \\ A_1 & A_2 & A_3 \\ B_1 & B_2 & B_3 \end{vmatrix}$$

C.3 DERIVADA DE UN VECTOR

Derivada direccional y gradiente

Un campo escalar $\varphi(x, y, z)$ es la totalidad de los escalares $\varphi(x, y, z)$ asignados a cada punto (x, y, z) de una región R del espacio.

Un campo vectorial $f(x, y, z)$ es la totalidad de los vectores $f(x, y, z)$ asignados a cada punto (x, y, z) de una región R del espacio.

Sea $P(x, y, z)$ un punto no singular de una curva C en el espacio y $Q(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z)$, otro punto de C (figura C.301). Entonces los vectores de posición r y $r + \Delta r$ de P y Q son:

$$r = xi + yj + zk,$$

$$r + \Delta r = (x + \Delta x)i + (y + \Delta y)j + (z + \Delta z)k.$$

Sea $\varphi(x, y, z)$ una función escalar continua y diferenciable en una región R que contiene el arco de C desde P hasta Q . Entonces, la derivada direccional de $\varphi(x, y, z)$ en P en la dirección del vector unitario T tangente a C en P se define como:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial s} = \lim_{\Delta s \rightarrow 0} \frac{\varphi(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z) - \varphi(x, y, z)}{\Delta s}, \quad (\text{C.301})$$

donde Δs es la longitud de arco de C desde P hasta Q .

El gradiente de la función escalar $\varphi(x, y, z)$ escrito $\text{grad}\varphi$, es un vector que se define:

$$\text{grad}\varphi = \nabla\varphi = \left(\frac{\partial}{\partial x}i + \frac{\partial}{\partial y}j + \frac{\partial}{\partial z}k \right) \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x}i + \frac{\partial \varphi}{\partial y}j + \frac{\partial \varphi}{\partial z}k. \quad (\text{C.302})$$

El operador ∇

El operador vectorial diferencial ∇ (nabla):

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}i + \frac{\partial}{\partial y}j + \frac{\partial}{\partial z}k, \quad (\text{C.303})$$

no es un vector, sino un operador. Puede considerarse como un vector simbólico. Así si φ es un campo escalar, entonces $\varphi\nabla$ es un operador, mientras que $\nabla\varphi$ da la importante función vectorial llamada gradiente.

Por tanto, multiplicando ∇ a la izquierda de operadores, mientras que multiplicándolo a la derecha de importantes funciones escalares y vectoriales. En otras palabras, ∇ sólo opera sobre lo que le sigue.

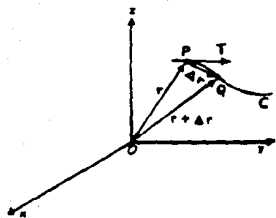


Fig. C.301 La derivada direccional.

Divergencia de una función vectorial

Si una función vectorial es $f = [f_1, f_2, f_3]$, donde f_1, f_2, f_3 son funciones escalares, entonces su producto punto o escalar con el vector simbólico ∇ es:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot f &= \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot (f_1 i + f_2 j + f_3 k) \\ &= \frac{\partial f_1}{\partial x} + \frac{\partial f_2}{\partial y} + \frac{\partial f_3}{\partial z}\end{aligned}$$

Por consiguiente, una función vectorial f se transforma en una función escalar cuando se opera con ∇ por la izquierda. Esta función escalar se llama la divergencia de la función vectorial f y se escribe como $\text{div} f$. Así que,

$$\text{div } f = \nabla \cdot f = \frac{\partial f_1}{\partial x} + \frac{\partial f_2}{\partial y} + \frac{\partial f_3}{\partial z} \quad (\text{C.304})$$

Si ϕ es una función escalar, entonces la divergencia del gradiente de ϕ es:

$$\text{div (grad } \phi) = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \quad (\text{C.305})$$

La divergencia del gradiente $\nabla \cdot \nabla$ se escribe como ∇^2 . Entonces $\nabla \cdot (\nabla \phi)$ se escribe como $\nabla \cdot \nabla \phi = \nabla^2 \phi$. El operador ∇^2 se llama el Laplaciano; es decir,

$$\text{Laplaciano} = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{C.306})$$

$$\nabla^2 \phi = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \quad (\text{C.307})$$

Rotacional de una función vectorial

Si una función vectorial es $f = [f_1, f_2, f_3]$, donde f_1, f_2 y f_3 son funciones escalares con primeras derivadas continuas, entonces su producto cruz o vectorial con el vector simbólico ∇ es:

$$\nabla \times f = \left(\frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k \right) \times (f_1 i + f_2 j + f_3 k)$$

$$= \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ f_1 & f_2 & f_3 \end{vmatrix}$$

$$= \left(\frac{\partial f_3}{\partial y} - \frac{\partial f_2}{\partial z}\right)i + \left(\frac{\partial f_1}{\partial z} - \frac{\partial f_3}{\partial x}\right)j + \left(\frac{\partial f_2}{\partial x} - \frac{\partial f_1}{\partial y}\right)k \quad (\text{C.308})$$

Llamamos a esta función el rotacional ($\text{rot } f$) de la función vectorial f ; es decir:

$$\text{rotacional } f = \nabla \times f \quad (\text{C.309})$$

Debe observarse que $\nabla \times f$ no es precisamente perpendicular a f aunque tratamos a ∇ como un vector simbólico.

Si ϕ es una función escalar con segundas derivadas continuas, entonces el rotacional del gradiente de ϕ es el vector cero; es decir,

$$\nabla \times (\nabla \phi) = 0. \quad (\text{C.310})$$

Si la función vectorial es $f = [f_1, f_2, f_3]$, donde las componentes escalares f_1, f_2, f_3 , tienen segundas derivadas continuas, entonces la divergencia del rotacional de f es cero:

$$\nabla \cdot (\nabla \times f) = 0 \quad (\text{C.311})$$

Usando el operador ∇ , hemos definido gradiente, divergencia y rotacional para obtener cantidades escalares y vectoriales.

Debe recalcar que el orden en el cual aparecen los símbolos en las expresiones que usan ∇ es muy importante, pues el operador ∇ solamente opera en lo que le sigue. Así por ejemplo,

$$(f \cdot \nabla)_g \neq g(f \cdot \nabla).$$

El lado izquierdo de esta expresión es un campo vectorial, mientras que el derecho es un operador.

D ECUACIONES DIFERENCIALES

D.1 DEFINICIONES BASICAS

Una ecuación diferencial es aquella que contiene derivadas o diferenciales de una o más variables dependientes con respecto a una o más variables independientes.

Las ecuaciones diferenciales se clasifican de acuerdo con las siguientes propiedades.

Clasificación según el tipo

Si una ecuación contiene sólo derivadas ordinarias de una o más variables dependientes con respecto a una sola variable independiente, entonces se dice que es una ecuación diferencial ordinaria. Por ejemplo:

$$\frac{dy}{dx} - 5y = 1$$

$$(x + y)dx - 4y dy = 0$$

Una ecuación que contiene las derivadas parciales de una o más variables dependientes de dos o más variables independientes se llama ecuación diferencial parcial. Por ejemplo:

$$x \frac{\partial u}{\partial x} + y \frac{\partial u}{\partial y} = u$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - 2 \frac{\partial u}{\partial t}$$

Clasificación según el orden

El orden de la más alta derivada en una ecuación diferencial se llama orden de la ecuación. Por ejemplo:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + 5\left(\frac{dy}{dx}\right)^3 - 4y = x$$

es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden. La ecuación:

$$a^2 \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$$

es una ecuación diferencial parcial de cuarto orden.

Clasificación según la linealidad o no linealidad

Una ecuación diferencial es lineal si tiene la forma:

$$a_n(x) \frac{d^n y}{dx^n} + a_{n-1}(x) \frac{d^{n-1} y}{dx^{n-1}} + \dots + a_1(x) \frac{dy}{dx} + a_0(x)y = \xi(x)$$

Es importante notar que las ecuaciones diferenciales lineales se caracterizan por dos propiedades:

- (a) La variable dependiente y junto con todas sus derivadas son de primer grado, esto es, la potencia de cada término de y es 1.
- (b) Cada coeficiente depende sólo de la variable independiente x.

Las ecuaciones:

$$x dy + y dx = 0$$

$$y'' - 2y' + y = 0$$

$$x^3 \frac{d^3 y}{dx^3} - x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + 3x \frac{dy}{dx} + 5y = e^x$$

son ecuaciones diferenciales ordinarias lineales de primero, segundo y tercer orden respectivamente. Por otra parte:

$$yy' - 2y' = x \quad \text{El coeficiente depende de } y$$

$$\frac{d^3 y}{dx^3} + y^2 = 0 \quad \text{El exponente no es 1,}$$

son ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales de segundo y tercer orden respectivamente.

Soluciones

Una solución de una ecuación diferencial es cualquier función que tiene un número suficiente de derivadas que satisfacen idénticamente la ecuación en algún intervalo I.

En otras palabras, una solución de una ecuación diferencial es una función $y = f(x)$ que tiene por lo menos n derivadas y satisface la ecuación:

$$F(x, f(x), f'(x), \dots, f^n(x)) = 0,$$

para toda x de I.

D.2 ECUACIONES DIFERENCIALES DE PRIMER ORDEN

El método de solución para una ecuación diferencial de primer orden depende de que se realice una clasificación adecuada de la ecuación. En seguida se resumen cuatro métodos para resolver ecuaciones diferenciales.

Variables separables

Una ecuación diferencial de la forma:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{g(x)}{h(y)} \quad (D.201)$$

es separable o tiene variables separables.

Ecuación separable también puede escribirse como:

$$h(y) \frac{dy}{dx} = g(x) \quad (D.202)$$

De inmediato se ve que cuando $h(y) = 1$, la ecuación (D.202) se reduce a (D.201). Ahora bien, si $y = f(x)$ es una solución de (2), se debe tener:

$$h[f(x)] f'(x) = g(x)$$

y por lo tanto:

$$\int h[f(x)] f'(x) dx = \int g(x) dx + c \quad (D.203)$$

Pero $dy = f'(x)dx$, así que la ecuación (D.203) es lo mismo que:

$$h(y)dy = g(x)dx + c$$

Ecuaciones homogéneas

Si una ecuación en la forma diferencial:

$$M(x,y)dx + N(x,y)dy = 0, \quad (D.204)$$

tiene la propiedad que:

$$M(tx, ty) = t^n M(x,y) \quad \text{y} \quad N(tx, ty) = t^n N(x,y),$$

se dice que tiene coeficientes homogéneos o que es una ecuación homogénea.

Al sumar una constante a una función se destruye la homogeneidad a menos que la función sea homogénea de grado cero. Además se puede reconocer si una función es homogénea examinando el grado de cada término.

Una ecuación homogénea de la forma $M(x,y)dx + N(x,y)dy = 0$, donde M y N tienen el mismo grado de homogeneidad, puede reducirse a una ecuación de

variables separables usando cualquiera de las sustituciones $y = ux$ o bien $x = vy$, en donde u y v son nuevas variables dependientes. En particular si elegimos $y = ux$, entonces $dy = udx + xdu$. Por lo tanto, la ecuación (D.204) se transforma en:

$$M(x, ux)dx + N(x, ux) [udx + xdu] = 0$$

Ahora bien, por la homogeneidad de M y N es posible escribir:

$$x^n M(1, u)dx + x^n N(1, u) [udx + xdu] = 0$$

o bien

$$[M(1, u) + uN(1, u)]dx + xN(1, u)du = 0$$

de lo cual resulta

$$\frac{dx}{x} + \frac{N(1, u)du}{M(1, u) + uN(1, u)} = 0 \quad (D.205)$$

Ecuaciones exactas

Una expresión diferencial

$$M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (D.206)$$

es una diferencial exacta en la región R del plano xy si corresponde a la diferencial total de alguna función $f(x, y)$. Una ecuación

$$M(x, y)dx + N(x, y)dy = 0 \quad (D.207)$$

se dice que es exacta si la expresión del primer miembro es una diferencial exacta.

El siguiente teorema es un criterio para determinar si una diferencial es exacta.

Teorema

Sean $M(x, y)$ y $N(x, y)$ continuas y con derivadas parciales de primer orden continuas en la región R del plano xy . Entonces una condición necesaria y suficiente para que

$$M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

sea una diferencial exacta es que

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} \quad (D.208)$$

Por lo tanto, dada la ecuación diferencial:

$$M(x,y)dx + N(x,y)dy = 0$$

primero se demuestra que

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$$

suponiendo que

$$\frac{\partial f}{\partial x} = M(x,y)$$

es posible encontrar f integrando $M(x,y)$ con respecto a x mientras se mantiene y constante.

$$f(x,y) = \int M(x,y)dx + g(y) \quad (D.209)$$

en donde la función arbitraria $g(y)$ es la constante de integración. Ahora se deriva la ecuación (D.209) con respecto a y y se supone que $\partial f / \partial y = N(x,y)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial y} \int M(x,y)dx + g'(y) \\ &= N(x,y) \end{aligned} \quad (D.210)$$

De esto resulta

$$g'(y) = N(x,y) - \frac{\partial}{\partial y} \int M(x,y)dx \quad (D.211)$$

Es importante observar que la expresión $N(x,y) - (\partial / \partial y) \int M(x,y)dx$ es independiente de x puesto que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} [N(x,y) - \frac{\partial}{\partial y} \int M(x,y)dx] &= \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial}{\partial x} \int M(x,y)dx \right) \\ &= \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial M}{\partial y} = 0 \end{aligned}$$

Finalmente, se integra la ecuación (D.211) con respecto a y y se sustituye el resultado en la ecuación (D.209). La solución de la ecuación es $f(x,y) = C$.

En el procedimiento anterior se podría perfectamente haber iniciado por suponer que $\partial f / \partial y = N(x,y)$.

Ecuaciones lineales

La forma general de una ecuación lineal de orden n es:

$$a_n(x) \frac{d^n y}{dx^n} + a_{n-1}(x) \frac{d^{n-1} y}{dx^{n-1}} + \dots + a_1(x) \frac{dy}{dx} + a_0(x)y = g(x)$$

La linealidad significa que todos los coeficientes son solamente funciones de x y que y y todas sus derivadas están a la primera potencia. Ahora bien, cuando $n = 1$, se obtiene una ecuación lineal de primer orden.

$$a_1(x) \frac{dy}{dx} + a_0(x)y = g(x)$$

Y dividiendo entre $a_1(x)$ se obtiene la forma más útil:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = f(x) \quad (\text{D.212})$$

Si ahora la ecuación (D.212) se escribe en la forma diferencial:

$$dy + [P(x)y - f(x)] dx = 0 \quad (\text{D.213})$$

También es importante considerar que las ecuaciones lineales tienen la conveniente propiedad de que siempre es posible encontrar una función $\mathcal{H}(x)$ tal que el múltiplo de la ecuación (D.213)

$$\mathcal{H}(x)dy + \mathcal{H}(x)[P(x)y - f(x)] dx = 0 \quad (\text{D.214})$$

es una ecuación diferencial exacta. Por el teorema de las ecuaciones exactas se sabe que el primer miembro de la ecuación (D.214) será una diferencial exacta si

$$\frac{\partial}{\partial x} \mathcal{H}(x) = \frac{\partial}{\partial y} \mathcal{H}(x)[P(x)y - f(x)]$$

o bien
$$\frac{d\mathcal{H}}{dx} = \mathcal{H} P(x)$$

Esta es una ecuación separable a partir de la cual puede determinarse $\mathcal{H}(x)$. Se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{H}}{\mathcal{H}} &= P(x)dx \\ \ln \mathcal{H} &= \int P(x)dx \end{aligned} \quad (\text{D.215})$$

de modo que

$$\mathcal{H}(x) = e^{\int P(x)dx} \quad (\text{D.216})$$

La función $\mu(x)$ definida en la ecuación (D.216) se le llama factor integrante de la ecuación lineal.

Para resolver una ecuación diferencial lineal de primer orden, primero se escribe en la forma de la ecuación (D.212); o sea, hacer que el coeficiente de y' sea igual a la unidad. Después se multiplica toda la ecuación por el factor integrante:

$$e^{\int P(x)dx},$$

el primer miembro de la ecuación

$$e^{\int P(x)dx} \frac{dy}{dx} + P(x)e^{\int P(x)dx} y = e^{\int P(x)dx} f(x)$$

es la derivada del producto del factor integrante por la variable dependiente:

$$e^{\int P(x)dx} y.$$

Esta misma ecuación se escribe de la forma:

$$\frac{d}{dx} [e^{\int P(x)dx} y] = e^{\int P(x)dx} f(x) \quad (D.217)$$

Y por último, se integran ambos lados.

E T O R E M A T T D E B U C K I N G H A M

E.1 ANALISIS DIMENSIONAL Y RELACIONES BASICAS

Es necesario encontrar una relación básica cuando para desarrollar un modelo no es posible obtener mayor información, a partir de una aplicación razonable de las Leyes de la conservación. Se requiere una o más ecuaciones que relacionen dos o más variables dependientes, y a menudo, se obtienen realizando experimentos o utilizando la información experimental de otros. En muchos casos la situación física puede ser tan compleja que no es fácil trazar un programa experimental adecuado o interpretar los resultados, sin una gran cantidad de manipulaciones tentativas o utilizando hipótesis.

En las situaciones donde es necesario establecer una relación básica no es conveniente deducir una o más ecuaciones. Aún cuando no se conoce la forma funcional de una ecuación, se reconoce que debe existir la consistencia dimensional; o sea, cada término en la ecuación debe tener las mismas unidades que los demás y es posible reordenar las variables de manera que cada término en la ecuación sea adimensional.

E.2 T O R E M A T T D E B U C K I N G H A M

Ciertas ecuaciones básicas que se utilizan son algebraicas (por ejemplo $q = kh^{1/2}$, $pV = nRT$, etc.). Si un determinado caso requiere el uso de dos variables, x y y , con sus dimensiones correspondientes, siempre puede expresarse la relación entre x y y , en la siguiente forma:

$$\alpha x^a y^b = \beta x^c y^d + \gamma x^e y^f + \delta x^g y^h + \dots \quad (E.201)$$

donde α , β , γ , δ , \dots , a , b , c , d , \dots son números reales sin dimensiones. Siempre es posible que los términos $x^a y^b$, $x^c y^d$, etc., de la ecuación (E.201), se hagan adimensionales por multiplicación y división. Igualmente, una ecuación algebraica con tres variables x , y y z puede ponerse en forma adimensional:

$$\alpha x^a y^b z^c = \beta x^d y^e z^f + \gamma x^g y^h z^i + \dots \quad (E.202)$$

y para n variables x_1, x_2, \dots, x_n :

$$\alpha x_1^{a_1} x_2^{a_2} x_3^{a_3} \dots x_n^{a_n} = \beta x_1^{b_1} x_2^{b_2} x_3^{b_3} \dots x_n^{b_n} + \gamma x_1^{c_1} x_2^{c_2} x_3^{c_3} \dots x_n^{c_n} + \dots$$

donde $\alpha, \beta, \gamma, \dots, a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n, c_1, c_2, c_3, \dots, c_n, \dots$ son números. Para introducir el análisis dimensional solamente se trata con relaciones algebraicas entre las variables dependientes.

Para ilustrar el planteamiento, suponer que las variables dependientes del problema son x, y y z . La ecuación adimensional que las relacione siempre puede ordenarse en la siguiente forma:

$$\alpha x^a y^b z^c = \beta x^d y^e z^f + \gamma x^g y^h z^i + \delta x^j y^k z^l + \dots \quad (E.203)$$

donde $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots, a, b, c, d, \dots$, son números sin dimensiones. Siendo ahora la dimensión del problema L (longitud) y θ (tiempo), suponer que x es un área (L^2), y un tiempo θ , y z una aceleración ($L\theta^{-2}$). Entonces - las dimensiones del término de la izquierda pueden escribirse como:

$$\left[\begin{array}{c} \text{dimensiones} \\ \text{de} \\ x \end{array} \right]^a \quad \left[\begin{array}{c} \text{dimensiones} \\ \text{de} \\ y \end{array} \right]^b \quad \left[\begin{array}{c} \text{dimensiones} \\ \text{de} \\ z \end{array} \right]^c$$

$$[L^2]^a \quad [\theta]^b \quad [L\theta^{-2}]^c$$

o combinando los términos mediante procedimientos algebraicos, se tiene:

$$L^{2a} \theta^b L^c \theta^{-2c} = L^{2a+c} \theta^{b-2c}$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{dimensiones del} \\ \text{miembro izquierdo} \end{array} \right] = L^{2a+c} \theta^{b-2c}$$

Puesto que cada término es adimensional, los exponentes de L y θ deben ser igual a cero. Por consiguiente, se tiene:

$$\begin{aligned} 2a + c &= 0 \\ b - 2c &= 0 \end{aligned} \quad (E.204)$$

Puesto que las ecuaciones (D.204) son sólo dos ecuaciones algebraicas homogéneas lineales, con tres incógnitas, a, b y c , y es posible resolverlas despejando dos en función de la tercera. Por ejemplo despejando en función de c , se tiene:

$$\begin{aligned} b &= 2c \\ a &= -1/2 c \end{aligned}$$

de manera que el primer término del miembro izquierdo de la ecuación (D.203) es:

$$\alpha x^a y^b z^c = \alpha x^{-c/2} y^{2c} z^c = \alpha \left[\frac{y^2 z}{x} \right]^c = \alpha \left[\frac{y^2 z^2}{x} \right]^{c/2} \quad (\text{E.205})$$

En forma similar, el término $\beta x^d y^e z^f$ en la ecuación (E.203) tiene las siguientes dimensiones:

$$\begin{array}{ccc} \left[\begin{array}{c} \text{dimensiones} \\ \text{de } x \end{array} \right]^d & \left[\begin{array}{c} \text{dimensiones} \\ \text{de } y \end{array} \right]^e & \left[\begin{array}{c} \text{dimensiones} \\ \text{de } z \end{array} \right]^f \\ & [L^2] & [\theta]^e \quad [L\theta^{-2}]^f \\ L^{2d} \theta^e L^f \theta^{-2f} = L^{2d+f} \theta^{e-2f} \end{array}$$

de manera que, para que sean adimensionales, los exponentes de L y θ deben de ser cero:

$$\begin{aligned} 2d + f &= 0 \\ e - 2f &= 0 \end{aligned} \quad (\text{E.206})$$

Resolviendo las ecuaciones en función de e,

$$\begin{aligned} f &= 1/2 e \\ d &= -1/4 e \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\beta x^d y^e z^f = \beta x^{-e/4} y^e z^{e/2} = \beta \left[\frac{y^2 z}{x} \right]^{1/2 e} = \beta \left[\frac{y^2 z^2}{x} \right]^{e/4} \quad (\text{E.207})$$

Observe que aparece el mismo grupo de variables $y^2 z^2/x$, por supuesto cuando sucede a la inversa es obvio, y se aplicará a todos los otros términos.

La ecuación (E.203) entonces debe tener la siguiente forma:

$$\alpha \left[\frac{y^2 z^2}{x} \right]^{c/2} = \beta \left[\frac{y^2 z^2}{x} \right]^{e/4} + \gamma \left[\frac{y^2 z^2}{x} \right]^{i/2} + \delta \left[\frac{y^2 z^2}{x} \right]^{-j} + \dots \quad (\text{E.208})$$

Es una ecuación en la cantidad adimensional $y^2 z^2/x$, la que se denotará como N. Por consiguiente:

$$N^{c/2} = N^{e/4} + N^{i/2} + N^{-j} + \dots \quad (\text{E.209})$$

Ahora, si se conocieran los números $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots, c, e, i, j, \dots$ sería posible resolver esta ecuación algebraica con una incognita, ya que la solución es un número real que podría llamarse N_0 . Puesto que no se conocen $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots, c, e, i, j, \dots$ es imposible escribir el valor

de No , pero se sabe que existe este número, y no es posible determinarlo a partir de la ecuación (E.209), deberá hacerse experimentalmente; por consiguiente:

$$\frac{v^4 z^2}{x} = No \quad (E.210)$$

La relación que existe entre las variables x , y y z en el problema físico debe ser la forma:

$$No x = y^4 z^2$$

y el resto de las variables para completar la ecuación básica es la determinación experimental del número No .

En cualquier problema se especifican las variables convenientes y sus dimensiones. Sea el número \mathcal{U} de variables y el número de dimensiones \mathcal{D} . La diferencia $G = \mathcal{U} - \mathcal{D}$, es una cantidad importante en el análisis dimensional. En el ejemplo anterior $G = 1$, caso particularmente sencillo. Con frecuencia G es mayor que la unidad, en cuyo caso debe determinarse una función completa mediante una serie de experimentos efectuados en la forma especificada por el análisis dimensional.

Velocidades de elevación de burbuja

El siguiente ejemplo muestra la aplicación del teorema Π .

Numerosos procesos requieren la interacción de un gas y una fase líquida. A menudo, la interacción se realiza por la entrada de gas a través del líquido. El contacto depende entonces del tiempo requerido para la elevación de la burbuja a través del líquido, o simplemente, de la velocidad de elevación del gas. Para obtener información sobre la velocidad de elevación se puede utilizar el análisis dimensional.

Puede esperarse que la velocidad de elevación u , dependa del tamaño de la burbuja medida por el diámetro, D ; las densidades del líquido y del gas ρ_l y ρ_g , respectivamente; y la aceleración causada por la gravedad, g . Además, dependerá de las viscosidades del líquido y del gas, μ_l y μ_g . Recuerde que la viscosidad en unidades $lb_m/ft \text{ seg}$, es una medida de la resistencia al flujo de un fluido. Por tanto, un gas tiene generalmente una viscosidad mucho más baja que la de un líquido.

Las variables y las dimensiones son:

$$u [=] L \theta^{-1}$$

$$D [=] L$$

$$\rho_1 [=] M L^{-3}$$

$$\rho_g [=] M L^{-3}$$

$$g [=] L \theta^{-2}$$

$$\mathcal{M}_1 [=] M L^{-1} \theta^{-1}$$

$$\mathcal{M}_g [=] M L^{-1} \theta^{-1}$$

Se tienen siete variables y tres dimensiones y, por lo tanto, cuatro grupos adimensionales. Debe hacerse una consideración práctica al juzgar que las propiedades del gas son probablemente mucho menos importantes que las del líquido. De esta manera, se elimina la contribución de ρ_g y \mathcal{M}_g y se consideran solamente las cinco variables. Con $V = 5$, $\mathcal{P} = 3$, $G = 2$, de tal manera que se tienen dos grupos adimensionales.

Un término de la ecuación adimensional es de la forma:

$$u^\alpha D^\beta \rho_1^\gamma g^\delta \mathcal{M}_1^\epsilon$$

con las dimensiones:

$$[L \theta^{-1}]^\alpha [L]^\beta [M L^{-3}]^\gamma [L \theta^{-2}]^\delta [M L^{-1} \theta^{-1}]^\epsilon =$$

$$L^{\alpha + \beta - 3\gamma + \delta - \epsilon} M^{\gamma + \epsilon} \theta^{-\alpha - 2\delta - \epsilon}$$

La condición de la dependencia adimensional son los exponentes que desaparecen de cada dimensión:

$$\alpha + \beta - 3\gamma + \delta - \epsilon = 0$$

$$\gamma + \epsilon = 0$$

$$-\alpha - 2\delta - \epsilon = 0$$

Despejando en función de γ y δ se obtienen:

$$\alpha = -2\delta + \gamma$$

$$\beta = \gamma + \delta$$

$$\epsilon = -\gamma$$

y la forma clásica es:

$$u^{-2\delta + \gamma} D^{\gamma + \delta} \rho_1^\gamma g^\delta \mathcal{M}_1^{-\gamma} = \left[\frac{u}{gD} \right]^{-2\delta} \left[\frac{Du \rho_1}{\mathcal{M}_1} \right]^\gamma$$

Estos dos grupos adimensionales aparecen frecuentemente, y tienen nombres especiales:

$$\text{número de Reynolds: } N_{Re} = \frac{Du\rho_1}{\mu_1}$$

$$\text{número de Froude: } N_{Fr} = \frac{u^2}{gD}$$

En principio, la única ecuación adimensional puede resolverse para el número de Froude en términos del número de Reynolds:

$$N_{Fr} = f(N_{Re})$$

o

$$\frac{u^2}{gD} = f\left(\frac{Du\rho_1}{\mu_1}\right)$$

Se debe encontrar la función $f(N_{Re})$ efectuando experimentos para diferentes valores del número de Reynolds.

Cuando el líquido tiene baja viscosidad y su resistencia al movimiento es menor, se puede esperar que μ_1 desempeñe una función poco importante. Esto es, para un valor mayor N_{Re} (valor menor de μ_1) se puede esperar que f se aproxime a un valor constante, y que la velocidad de elevación satisfaga la relación:

$$u = C_2 \sqrt{gD}$$

La figura (E.201) muestra los datos del aire en agua graficados sobre coordenadas logarítmicas como número de Froude y número de Reynolds. Para $N_{Re} > 3000$ se observa que el número de Froude se aproxima indudablemente a una constante. Además a valores menores de N_{Re} la relación tiene una pendiente que se aproxima a la unidad de las coordenadas logarítmicas, o

$$N_{Fr} = C_1 N_{Re}, \quad N_{Re} < 500$$

$$u = C_1 \frac{gD^2 \rho_1}{\mu_1}$$

Los valores experimentales de C_1 y C_2 son respectivamente, 0.019 y 0.5. Aunque los datos presentados son para el agua, la dependencia funcional

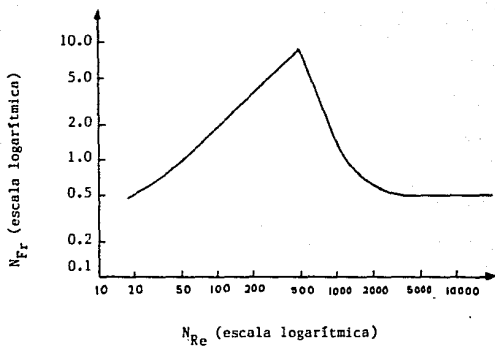


Fig. E.201 Número de Froude, u^2/gD , y el número de Reynolds, $Du\rho_L/\mu_L$, para burbujas de aire que se elevan en agua.

del número de Froude respecto al número de Reynolds se aplicará para cualquier sistema gas-líquido donde las relaciones densidad y viscosidad son menores.

Por último, se plantea un enfoque sistematizado para el análisis dimensional:

1. Identificar y tabular todas las variables de interés, con sus dimensiones.
2. Determine el número de grupos adimensionales mediante el cálculo de:

$$G = V - D$$

El orden de las variables dentro de cada grupo adimensional se encontrará como sigue:

3. Escriba las variables como un producto de potencias, x^a, y^b, z^c, \dots
4. Eleve las dimensiones de cada variable hasta la misma potencia de la variable en sí misma.
5. Desarrolle D ecuaciones, escribiendo una ecuación para cada dimensión de tal manera que la suma algebraica de los exponentes sea igual a cero.
6. Resuelva D ecuaciones lineales algebraicas para los exponentes respecto a los exponentes $V - D$ seleccionados arbitrariamente.
7. Cada exponente determina un grupo adimensional diferente, N_1, N_2, \dots .
Expresé la ecuación constitutiva en la forma:

$$N_1 = f(N_2, N_3, \dots)$$

Si solamente existe un grupo $f = \text{constante}$.

GLOSARIO

G L O S A R I O

Ampere. Unidad práctica de intensidad de corriente, equivalente a la circulación, por un punto dado, de 6.28×10^{16} electrones por segundo. Símbolo A.

Anión. Ión o radical cargado negativamente (ejem. Cl^- o $\text{SO}_4^{=}$), que migra hacia el ánodo bajo la influencia de un gradiente de potencial.

Ánodo. Electrodo positivo, en el cual dentro del sistema químico ocurre una reacción de oxidación (proceso en el que se liberan electrones).

Anolito. Es el electrólito que se encuentra en la zona adyacente a el ánodo.

Catión. Ión o radical cargado positivamente (ejem. Fe^{+2} o NH_4^+), que migra hacia el cátodo bajo la influencia de un gradiente de potencial.

Cátodo. Electrodo negativo, en el cual dentro del sistema químico, ocurre una reacción de reducción (proceso en el que se aceptan electrones).

Catolito. Es el electrólito que se encuentra en la zona adyacente a el cátodo.

Celda electroquímica. Es un sistema químico formado por lo menos de dos electrodos (ánodo y cátodo) combinados con el electrólito.

Circuito electroquímico. Es un sistema que consta de una fuente de corriente, conexiones a los electrodos, electrodos y electrólito. Los electrodos y el electrólito están dentro de la celda electroquímica.

Conductividad o conductancia específica. Es igual a el recíproco de la resistividad.

Corriente, alterna. Es una corriente eléctrica que cambia la dirección del flujo de electrones a intervalos regulares.

Corriente, continua. Es la electricidad que fluye en una sola dirección todo el tiempo.

Coulomb. Unidad de cantidad de electricidad equivalente a 2.99796×10^9 unidades electrostáticas y a 6.281×10^{18} cargas electrónicas. Símbolo C.

Curva de polarización. Es la representación gráfica de la densidad de corriente contra el potencial de electrodo, este potencial puede estar relacionado a un electrodo de referencia, a el potencial de equilibrio (sobrevoltaje) o a el potencial de reposo (polarización) de la reacción de electrodo.

Densidad de corriente. La corriente referida a la superficie geométrica del electrodo.

Densidad de corriente límite. Es una densidad de corriente que es independiente del potencial en un amplio rango. El origen de una densidad de corriente límite puede ser:

- * Control por difusión (densidad de corriente límite por difusión).
- * Control por reacción (densidad de corriente límite por reacción).
- * Existencia de capas superficiales (corriente pasiva).

Densidad de corriente parcial. Cuando varias reacciones tienen lugar simultáneamente en un electrodo, se atribuye a cada reacción una densidad de corriente parcial proporcional a la rapidez de reacción. Existen dos tipos de densidades de corriente parcial: anódica y catódica.

Despolarización. Reducción o eliminación de la polarización por medios físicos o cambio de las condiciones.

Diafragma. Barrera porosa entre dos electrólitos; evita la mezcla de ellos pero permite el paso de la corriente eléctrica.

Distribución de corriente. Distribución geométrica de las líneas de flujo de corriente en el electrólito entre los electrodos. Una línea de flujo de corriente es la trayectoria geométrica imaginaria a lo largo de la cual la corriente abandona un punto sobre el electrodo y fluye a través del electrólito hacia un punto en el otro electrodo.

Distribución de la densidad de corriente. Es la densidad de corriente local expresada como una función de las coordenadas geométricas del electrodo.

Electrodo. Material conductor de electrones en contacto con el electrólito y en cuya interfase tiene lugar una reacción electroquímica.

Electrodo, área específica de. Área del electrodo con respecto a el volúmen de la celda.

Electrodo de referencia. Electrodo despolarizado con potencial constante en relación al tiempo (potencial de equilibrio).

Electrodo standar de hidrógeno. Electrodo de hidrógeno (reacción de electrodo: $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$) bajo condiciones standars, es decir, presión parcial de hidrógeno 1 bar = 10^5 Pa actividad 1 y temperatura 25°C.

Electrolisis. Descomposición de un sistema químico debido a el paso de corriente eléctrica a través de él.

Energía. Capacidad para hacer trabajo.

Energía, consumo específico de. Cantidad de energía requerida para producir 1 kg de producto.

Energía, rendimiento de. La energía requerida termodinámicamente para producir una cierta masa de producto referido a el consumo real de energía.

Equivalente electroquímico. Masa liberada electrolíticamente al paso de un coulomb.

Faraday. Unidad de cantidad de electricidad equivalente a 96,500 coulombs. Es la carga eléctrica necesaria para depositar un equivalente químico en el cátodo.

Fuerza electromotriz. Se le denomina así al voltaje de salida de una fuente de energía eléctrica.

Leyes de Faraday para la electrolisis:

1. La magnitud de la descomposición química producida por una corriente, es proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa la solución.
2. Las cantidades de sustancias diferentes liberadas por una misma cantidad de electricidad, son proporcionales a sus equivalentes químicos.

Leyes de Kirchhoff:

1. La suma algebraica de las corrientes que llegan a un punto, es igual a cero.
2. En un circuito cerrado, la suma algebraica de las caídas de potencial es igual a la fuerza electromotriz que alimenta al sistema.

Ley de Ohm. Establece la relación que existe entre la corriente, el voltaje y la resistencia.

$$I = E/R \quad \text{donde } [I] = [\text{amperes}]$$
$$[E] = [\text{volts}]$$
$$[R] = [\text{ohms}]$$

Media celda. Un electrodo de la celda.

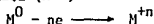
Membrana de intercambio iónico. Barrera formada por una membrana de un gran polímero, es permeable para un tipo de ión pero inhibe la convección, penetración o difusión.

Mho. Unidad de conductividad eléctrica. Es el recíproco del ohm. Símbolo Ω^{-1} .

Ohm. Es la resistencia eléctrica que ofrece una columna de Hg, a 0°C, con una masa de 14.4521 g y una longitud de 106.3 centímetros, a sección constante. Símbolo Ω .

Optimización. Procedimiento matemático/experimental para determinar las condiciones para las cuales es realizada una objetiva optimización (ejemplo máximo producto, mínimo costo de producción, etc.).

Oxidación. Es la tendencia que tiene un metal (M^0) a disolverse, es decir, a pasar a la forma iónica (M^{+n})



Polarización. Es el fenómeno que se presenta en una celda cuando al paso de la corriente en la placa positiva, se van depositando burbujas de hidrógeno. Como resultado de este depósito al cabo de un corto tiempo ya no pasa corriente.

Potencial anódico. Potencial electronegativo.

Potencial catódico. Potencial electropositivo.

Potencial de electrodo. La diferencia de potencial en la interfase entre electrodo y electrólito, sólo puede medirse como un voltaje con respecto a un electrodo de referencia.

Potencial de equilibrio. El potencial de electrodo para una reacción electroquímica que está termodinámicamente en equilibrio. El potencial de

equilibrio de una reacción metal/ión metálico es conocido como potencial de electrodo del metal y de una reacción redox como potencial redox.

Potencial electronegativo. Potencial negativo o sobre el hidrógeno en la serie de fuerza electromotriz.

Potencial electropositivo. Potencial positivo o abajo del hidrógeno en la serie de fuerza electromotriz.

Potencial estandar. Potencial de equilibrio de una reacción de electrodo cuando todos los reactivos están bajo condiciones estandar (actividad = 1, temperatura = 25°C). El potencial estandar con referencia a el electrodo estandar de hidrógeno se conoce como potencial normal.

Potencial estandar de hidrógeno. Potencial de equilibrio del electrodo estandar de hidrógeno que por convención se fija en 0.0000 Volt.

Producto espacio-tiempo. Masa de producto obtenido por unidad de tiempo y volúmen de celda.

Producto, rendimiento de. Masa real de producto obtenido referido a la masa de producto esperada.

Reducción. Es la tendencia de los iones (M^{+n}) a pasar a M^0

$$M^{+n} + ne \longrightarrow M^0$$

Resistencia de la capa superficial. Resistencia ohmica de la película superficial sobre el electrodo.

Resistencia de la celda. Resistencia total de una celda electroquímica calculada del voltaje de celda y la corriente de celda usando la Ley de Ohm.

Resistencia del electrólito. Resistencia ohmica del electrólito entre los electrodos.

Resistencia eléctrica de un conductor. Es la resistencia específica del conductor multiplicada por la longitud y dividida por el área transversal.

Resistividad o resistencia específica. Es la resistencia que presenta un cuerpo de 1 cm de longitud y una área transversal de 1 cm^2 .

Reacción de celda. Reacción total que ocurre en la celda electroquímica.

Reacción de electrodo. Reacción electroquímica que ocurre en el electrodo.

Reacción electroquímica. Reacción química que implica a los electrones como reactivos.

Tiempo de residencia. Tiempo requerido por algún pequeño elemento de volúmen de electrólito al pasar a través de una celda.

Volt. Unidad práctica de voltaje, fuerza electromotriz y diferencia de potencial. Un volt es la diferencia de potencial que se aplica en los extremos de un conductor que posee una resistencia de un ohm y un flujo de corriente de un ampere. Símbolo V.

B I B L I O G R A F I A

- 1 La Tecnología Electroquímica Moderna
Ronald L. Dotson
Chemical Engineering Vol. 85 (16, pt 1)
Charleston Technology Center y Olin Corp., Charleston TN
Julio 17, 1978
P.p. 106-118.

- 2 Realizaciones y Tareas de la Ingeniería Electroquímica
P. Gallone
Electrochimica Acta Vol. 22 (9)
Department of Chemical Engineering Sciences and Technologies
University of Genoa, Genoa Italy
1977
P.p. 913-920.

- 3 El Alcance de la Ingeniería Electroquímica
Carl Wagner
Advances Electrochemical Engineering Vol. 2
Max-Planck Institute of Physical Chemistry, Göttingen, Germany
1962
P.p. 1-14.

- 4 Procesos Electroquímicos Industriales
Theodore R. Beck
Technology Electrochemical Vol. 3
Electrochemical Technology Corp., Seattle Washington and Department
of Chemical Engineering University of Washington,
Seattle, Washington
1978
P.p. 1-47.

- 5 La Ingeniería Electroquímica
Richard C. Alkire
Journal of Chemical Education Vol. 60 (Número 4)
Department of Chemical Engineering, University of Illinois,
Urbana, IL 61801
1983
P.p. 274-277
- 6 MANUAL DE PROCESOS QUIMICOS EN LA INDUSTRIA
(Tomo I)
George T. Austin
Editorial Mc Graw-Hill
1988
P.p. 267-302
- 7 FENOMENOS DE TRANSPORTE
R. Byron Bird
Editorial Reverte
España, 1980
(Parte 1ª, 2ª y 3ª)
- 8 FUNDAMENTOS DE MATEMATICAS UNIVERSITARIAS
Carl B. Allendoerfer
Editorial Mc Graw-Hill
1988, México
P.p. 531-535
- 9 ANALISIS VECTORIAL
Hwei P. Hsu
Fondo Educativo Interamericano
1973
P.p. 1-9, 19-22, 58-70.

- 10 ECUACIONES DIFERENCIALES CON APLICACIONES
Dennis G. Zill
Grupo Editorial Iberoamérica
1988, México
P.p. 2-5, 31-77
- 11 INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING ANALYSIS
T. W. F. Russell
Editorial John Wiley & Sons
1972, U.S.A.
P.p. 69-95
- 12 PRINCIPLES OF ELECTROCHEMICAL ENGINEERING
Ewald Heitz
Gerhard Kreysa
Editorial VCH
1986
Capítulos 2, 3 y 6.