

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

CARACTERIZACION DE TRES REACTORES ELECTROQUIMICOS

PARA OBTENER EL TITULO:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

ALEJANDRO CORNEJO ALONSO

ASESOR TECNICO:

I.Q. EDUARDO VAZQUEZ ZAMORA

MEXICO, D.F. ,2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

**JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA
QUÍMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/001/08

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: CORNEJO ALONSO ALEJANDRO
P R E S E N T E

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	I. Q. Eduardo Vázquez Zamora
VOCAL	I. Q. Rene de la Mora Medina
SECRETARIO	M. en C. Esteban Minor Pérez
SUPLENTE	I. Q. Alejandro Juvenal Guzmán Gómez
SUPLENTE	I. Q. Everardo Antonio Feria Hernández

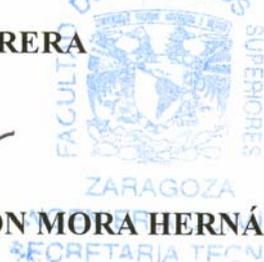
Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

México D. F., a 5 de Febrero de 2008

JEFE DE LA CARRERA


I. Q. RAÚL RAMÓN MORA HERNÁNDEZ



SI YO CAMBIARA.

Si yo cambiara mi manera de pensar hacia otros, me sentiría sereno.

Si yo cambiara mi forma de actuar ante los demás, los haría felices.

Si yo aceptara o todos como son, sufriría menos.

Si yo me aceptara tal cual soy, quitándome mis defectos cuanto mejoraría mi entorno.

Si yo comprendiera plenamente mis errores, sería humilde.

Si yo deseara siempre el bienestar de los demás, sería feliz.

Si yo encontrara lo positivo en todos, la vida sería digna de ser vivida.

Si yo amara el mundo.....lo cambiaría.

Si yo me diera cuenta que al herir, el primer lastimado soy yo.

Si yo criticara menos y amara más.....

Si yo cambiara:

Cambiaría el mundo.....

Agradecimientos:

Dedicada para mi mama Catalina Alonso y hermanas Leticia y Patricia Cornejo Alonso.

A mi asesor el I.Q. Eduardo Vázquez Zamora, por orientarme y su gran apoyo académico.

A todos los distinguidos miembros del jurado, por su tiempo que emplearon en revisar este trabajo, y por sus comentarios.

A mis compañeros de generación 2001, 2002.

CONTENIDO

	Paginas.
Resumen	9
Introducción	10
Objetivos	12
CAPITULO 1 REACTORES ELECTROQUIMICOS.	13
1.1 Generalidades	14
1.2 Reacción Electroquímica	16
1.3 Diferencia de Reacción Química y Electroquímica	18
1.4 Mecanismo General del Proceso de Electrodo en el Reactor Electroquímico	18
1.5 Leyes de Faraday	20
1.6 Clasificación y Selección de Reactores Electroquímicos	21
1.7 Reactores electroquímicos	23
1.8 Factores que Afectan la Cinética de la Reacción en Reactores Electroquímicos	25
1.9 Clasificación por Geometría	26
1.10 Forma de los Reactores Electroquímicos	28
1.11 Tratamiento General del Coeficiente de Transferencia de masa por Hidrodinámica	33
1.11.1 Ecuaciones Hidrodinámicas en Sistemas Convectivos	33
1.11.2 Las Leyes de Difusión de Fick	34
1.11.3 Ecuación de Difusión Convectiva	38

1.11.4	Determinación del Perfil de Velocidades	39
1.11.5	Transporte de Masa	41
1.12	Ecuaciones que Gobiernan a los Reactores	41
1.12.1	Definición de la Velocidad de Reacción	41
1.12.2	Ecuación General del Balance en Moles	43
1.12.3	Reactor Bacth Simple Químico y Electroquímico	45
1.12.4.	Reactor de Flujo Continuo y (ECR Electroquímico)	47
1.12.5	Reactor Tubular Químico y Electroquímico	51
	 CAPITULO 2 ANALISIS DIMENSIONAL	 60
2.1	Introducción	61
2.2	Fundamentos del Análisis Dimensional	62
2.3	Consistencia de Unidades Secundarias la Relación Invariable Física	63
2.4	Sistema de Dimensiones	64
2.5	Descripción de Procesos Físicos con Números Adimensionales	65
2.6	Variables Geométricas	67
2.7	Parámetros Materiales (Propiedades Físicas)	67
2.8	Variables Relacionadas con el Proceso	67
2.9	Técnicas de Análisis Dimensional	69
2.9.1	Análisis Dimensional	69
2.9.2	Formulas Correctas	69
2.9.3	Unidades Intrínsecas y Variables Adimensionales	70

2.9.4 Escalar una Ecuación	71
2.9.5 Modelos a Escala	73
2.9.6 Soluciones de Similaridad	74
CAPITULO 3 CARACTERIZACION DEL COEFICIENTE DE TRANFERENCIA DE MASA EN TRES REACTORES ELECTROQUIMICO	76
3.1 Caracterización de la Transferencia de Masa a través de Correlaciones Adimensionales	76
3.2. Técnica de Aplicación (Descripción)	77
3.3. Aplicación del Análisis Dimensional por el Método de Buckingham	77
3.4. Reactor con Electrodo Cilíndrico Rotante	78
3.5. Reactor Batch con Electrodos Fijos Paralelos	80
3.6. Reactor Tubular de Haz de Tubos con Calentamiento	84
3.7. Análisis de Resultados	87
Conclusiones	90
Bibliografía	92

INDICE DE FIGURAS Y TABLAS.

	Paginas
Figura 1 Reactor Electroquímico Sencillo	17
Figura 2 Sistema Electroquímico Fundamental	19
Figura 3 Clasificación de Reactores Electroquímicos en Términos de su Geometría y Movimiento	26
Figura 4 Flujo Laminar de Couette	29
Figura 5 Perfil de Velocidad	29
Figura 6 El Perfil de Velocidad y Concentración al Electrodo	34
Figura 7 El Flux en un Punto x de la Solución	35
Figura 8 El Flux de Entrada y Salida por Diferencia de x	35
Figura 9 Los Tipos de Fluidos son Representados por la Velocidad Instantánea	40
Figura 10 Balance en el Volumen del Sistema	43
Figura 11 División del Volumen del Sistema	43
Figura 12 Reactor Continuo con Agitación	48
Figura 13 Reactor Tubular	52
Figura 14 Área de la Sección Transversal	53
Figura 15 Reactor Electroquímico Batch	59
Figura 16 Reactor Electroquímico Tubular.	59
Figura 17 Reactor Electroquímico CSTR	59
Fig.18 Conocimiento de Relaciones en Cinco Pasos.	66
Figura 19 Reactor de una Dimensión	68
Figura 20 Reactor de dos dimensiones	68
Figura 21 Reactor de tres dimensiones.	68
Figura 22 Reactor Electroquímico de Cilindro Rotante	78
Figura 23 Reactor Batch Electroquímico	79

Figura 24 Reactor Tubular Electroquímico de Haz de Tubos	79
Tabla 1 Decisiones importantes en la Selección de un Reactor Electroquímico.	21
Tabla 2 Clasificación de Reactores Electroquímicos	23
Tabla 3 Influencia de Factores en la Cinética de Reacción en Reactores Electroquímicos	25
Tabla 4 Formas Geométricas Diferente del Operador Laplaciano	39
Tabla 5 Sistemas de Unidades Derivadas	64
Tabla 6 Sistemas de Unidades Básica	65

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el Análisis Dimensional de tres reactores electroquímicos como son un batch, de cilindro rotante (o de flujo continuo CSTR) y un tubular, por medio de las variables involucradas en cada reactor electroquímico.

La importancia del análisis dimensional en la ingeniería química radica en a partir de todas las variables con magnitudes comparables puede realizarse una simplificación del modelo original, en su resolución conviene realizar un análisis de variables que afectan al proceso debe realizarse una simplificación de el número de variables, siendo estas las que determinan e influyen en el problema a resolver de un modelo determinado en la relación de estas por medio de la aplicación del método de Buckingham, con la determinación de números adimensionales en donde las variables involucradas están con respecto a los fenómenos mas relevantes de el proceso y las condiciones que hay en el volumen de control.

En esta tesis se presenta el método que permitió cumplir con dicho objetivo. La técnica consistió en tomar en cuenta los parámetros que son geométricos, físicos y del proceso siendo los siguientes: El reactor batch son longitud del electrodo es un parámetro geométrico, viscosidad y densidad del electrolito son propiedades físicas y por ultimo la velocidad del flujo, coeficiente de difusividad, coeficiente de transferencia de masa estos son parámetros del proceso. Para el reactor de cilindro rotante tenemos en primer termino diámetro del electrodo sigue el segundo viscosidad y densidad del electrolito y el tercer termino velocidad perimetral del electrodo, el coeficiente de difusividad, coeficiente de transporte de masa. Y para el reactor tubular es el diámetro del reactor en primer termino sigue con el segundo densidad y viscosidad del electrolito, conductividad térmica, coeficiente de transferencia de calor y el tercer termino velocidad del flujo, coeficiente de difusividad, coeficiente de transferencia de masa.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran la diferencia en los números adimensionales obtenidos para cada reactor electroquímico de acuerdo al método utilizado el cual agrupa y organiza estos números y está representado como sigue:

$$\underline{Sh = k Re^a Sc^b} \text{ Reactor con cilindro rotante.}$$

$$\underline{Sh = kGr^a Sc^b} \text{ Reactor batch de electrodos paralelos.}$$

$$\underline{Sc = kSh^a Nu^b Pr^c} \text{ Reactor tubular.}$$

Los parámetros son diferentes y como se ve los números adimensionales no son iguales por que las variables no son las mismas en cada reactor tratado.

INTRODUCCION

En la búsqueda de procesos más limpios y no contaminantes con una conversión más alta, se han retomado los reactores electroquímicos para adaptarlos a procesos industriales, es por ello que este tipo de reactor actualmente es objeto de estudio.

En el análisis de las características de un reactor electroquímico debe considerarse los siguientes aspectos:

- 1) el balance de masa de productos y reactivos.
- 2) balance de energía que atraviesa al reactor, componentes y funcionamiento.
- 3) balance de voltaje que pasa en el reactor.

El tipo de reactor se clasifica de acuerdo a la transformación de energía, así como del manejo de la solución electrolítica, que depende del consumo de energía eléctrica del reactor y su utilización depende de una alta conversión de productos.

La utilización practica del Análisis Dimensional en Ingeniería Química tiene una aplicación importante, esto se hace con la noción de homogeneidad dimensional en que todos los términos de una ecuación deben ser con las mismas dimensiones, un técnica de análisis dimensional muy utilizada es la de Buckingham, la cual parte del conocimiento de los fenómenos estudiados por medio de las variables del proceso estas pueden clasificarse en tres grupos generales:

Propiedades geométricas son siempre características de longitudes y ángulos estas desempeñan un papel importante describen al sistema, estas variables suelen identificarse fácilmente. Propiedades materiales son los efectos no incluyen únicamente, las propiedades físicas del sistema, ejemplo. Viscosidades, Densidades, Concentraciones, etc., Por ejemplo incluyen también volumen poroso ε , la masa, fracción de volumen ϕ_i de las fases. Estas son las dos variables que definen dimensiones. Las variables relacionadas con el proceso estas son elegidas preferentemente en forma directa y no derivadas de estas; ejemplo: Si la cantidad de flujo de un líquido Q esta relacionado con la velocidad de flujo, $v \propto Q/A$. Hay que tomar en cuenta los efectos externos como la fuerza de gravedad que afecta directamente por ejemplo en la sedimentación de un residuo con una densidad específica.

De esta manera, todas las variables pueden ser normalizadas con la consiguiente ventaja numérica realizando esta operación, también se convierten en variables adimensionales; es decir el modelo es independiente de cualquier sistema de unidades. Mas aún, como resultado de estos cambios, los parámetros del modelo quedan agrupados originando grupos adimensionales en general es menor la cantidad de parámetros originales

tomando en cuenta el modelo original. Al simplificarse el modelo también hay una reducción de los experimentos necesarios para determinar los parámetros a partir de la solución en una matriz y también son reducidos los estudios al realizar la etapa de simulación o experimentación.

En la práctica el reactor electroquímico es un sistema complejo como también elemental o sencillo según sea considerado. Esto es posible introduciendo el reciclado de partes de vapor desde la entrada del reactor, ha de considerarse en un uso múltiple para diferentes reactores en serie o en paralelo con un acoplamiento en el cambio rápido de temperatura la condición es en estado estacionario. Al utilizar en la práctica los diferentes tipos de reactores, están dentro de un proceso intermedio o en combinación con un reactor batch ideal, uno tubular, un CSTR, deben realizarse adecuaciones según sea el tipo de reactor para tener un manejo óptimo y eficiente de estos según el tipo de modelos existentes. Si es necesario puede considerarse el manejo de no ideales, con un modelamiento riguroso como por ejemplo:

- a) El cambio de volumen por el mezclado a través de una paleta en un reactor batch.
- b) Dispersión de flujo (y el sistema de mezclado), en la dirección longitudinal de un reactor tubular.
- c) El sistema de Bypass (canalización), cuando el flujo sale del interior del reactor CSTR.

El problema de la distribución de la densidad de corriente y el control innegable en la distribución del potencial en el electrodo, es una problemática de los reactores electroquímicos, en comparación con los reactores químicos. Estos aspectos son factores adicionales en los procesos electroquímicos como son: El manejo de la cinética depende de cada reacción y en general el consumo constante de corriente y es manejada la concentración de reactantes por las leyes de Faraday en electrolisis

OBJETIVO GENERAL:

Caracterización del Coeficiente de Transporte de Masa en tres reactores electroquímicos diferentes a partir de la aplicación del análisis dimensional por el método del teorema de Buckingham.

OBJETIVOS PARTICULARES:

Realizar el análisis dimensional de variables de un reactor electroquímico batch con electrodos paralelos.

Realizar el análisis dimensional de variables de un reactor electroquímico con electrodo de cilíndrico rotatorio.

Realizar el análisis dimensional de variables de un reactor tubular electroquímico de haz de tubos a temperatura constante.

CAPITULO UNO

REACTORES ELECTROQUIMICOS

1.1. GENERALIDADES

Las semejanzas que hay en características y selección de reactores electroquímicos y los reactores químicos deben adaptarse a otros procesos de la planta va de acuerdo a la configuración del proceso y sus instalaciones. La gran diferencia es como esta dispuesta la planta en comparación al reactor electroquímico en conjunto como esta por ejemplo con los procesos heterogéneos que son muy comparativos con un reactor químico, como la catálisis de fase gas entre estos hay dos grandes diferencias: El transporte de masa que hay siempre en fase líquida es baja en comparación con la fase gaseosa. Esto es causado por las limitaciones en el transporte de masa debido a la velocidad de reacción en el reactor y la formación de la capa límite de reacción en la interface fluido-sólido esto es por la interacción existente.

Hay diferentes tipos de reactores a considerar al elegir la máxima área superficial por unidad de volumen, en la selección del reactor electroquímico es conveniente que no haya problemas de corrientes no uniformes, el área superficial del electrodo sea uniforme para que tenga una apropiada diferencia de potencial local; es un factor importante la geometría del mismo con un arreglo del cátodo y ánodo. La importancia del transporte de masa en reactores electroquímicos es una estrategia obvia en procesos de ingeniería electroquímica con una operación del reactor en condiciones del control en corriente límite, el transporte de masa maximiza la producción. En estos casos las condiciones de operación en corriente límite no son muy óptimas por:

Una consideración es el costo debido al consumo de energía y el tiempo de residencia es el resultado de una corriente óptima. La influencia electroquímica es químicamente significativa por el tiempo y selectividad. Esto es por reacciones que son sensitivas bajo las condiciones de flujo electrolítico al considerar un ajuste en la variación de corriente. La cantidad de producto puede ser inferior por las condiciones de la corriente límite, la densidad de la corriente límite no debe ser muy excesiva ya que el tipo de capa con la que están construidos y recubrimiento (hay oxidación y/o reducción) los electrodos (en particular con membranas) ya que estas tienen una alta concentración de especies electroactivas. En la operación a muy altas corrientes el efecto dual por efecto de Joule (calentamiento) y la resistividad del material del electrodo en consecuencia la distribución de potencial se disipa.

Si en las condiciones que la corriente es pequeña son significativamente alteradas por el tiempo transcurrido en el reactor y el tipo de material a obtener como la selectividad o la eficiencia de la corriente afecta el nivel del decremento en las especies electro activas dentro del reactor (por ejemplo en un reactor batch), la cinética de reacción es muy problemática o lenta. Dentro de la ingeniería electroquímica hay mayor interés en el transporte de masa se considera tres aspectos diferentes:

La ventaja de tener una densidad de corriente alta en los reactores es evidente por ejemplo la fracción de conversión, el coeficiente de transferencia de masa, el tiempo de residencia y la velocidad de flujo. La uniformidad de la densidad de corriente debe ser uniforme sobre la superficie del electrodo en un orden mínimo hay reacciones secundarias y mantener la eficiencia de la corriente, por el tipo de material así como la alta selectividad. En los procesos debe mantenerse cierto límite de composición en la reacción. Los electrodos deben estar sumergidos en la solución para atraer la especies electroactivas.

En la electrolisis hay complejos químicos particularmente por el gradiente de concentración que existe con otras especies electro activas bajo la capa de la reacción (esto es causado por la reacción química con una alta concentración relativa de los intermediarios o precursores químicos), por ejemplo al electrolizar el agua para la producción de hipoclorito siempre hay problemas con el cátodo. La reacción en la evolución del hidrógeno esto puede generar iones de hidróxido y la eficiencia de la reacción es afectada por la concentración así como la dispersión de los electrolitos, el pH de la solución es afectada por el magnesio que esta en suspensión en el agua, es precipitada con hidróxido de magnesio. Para mantener las condiciones uniformes en la concentración de solución debe haber una fuerza de turbulencia que son tangenciales hay movimiento dentro de la solución.

Es muy importante la mecánica de fluidos para seleccionar un reactor electroquímico o equipos, el esfuerzo de las tuberías dentro y fuera de los reactores puede ser minimizado en el costo de las bombas, por lo que se requiere un diámetro correcto de la tuberías esto no puede ser evitado ya que las caídas de presión son causadas por obstrucciones o restricciones, la elección incorrecta de entradas, tipo de accesorios puestos en tuberías, así como también las reducciones de diámetro .Existe una gran importancia en la ingeniería electroquímica por la entrada del flujo cuando entra al reactor y esta misma no debe tener zonas muertas en los alrededores del electrodo, en tanto el flujo debe ser constante y uniforme. Esto es una correcta selección del reactor electroquímico.

Una característica normal es el régimen de transporte de masa esta en función del tamaño del reactor, así como de las dimensiones del electrodo esto determina la velocidad de flujo. En forma general hay términos que son derivados de parámetros que no tienen importancia estos son la corriente total del reactor de acuerdo al voltaje suministrado, el fenómeno de electro actividad de las especies que están superficialmente como son oxidación o reducción. Los datos experimentales pueden encontrarse dentro de ecuaciones bajo parámetros de términos dimensionales estos indican la importancia relativa de las fuerzas viscosas e inerciales ya sea por convección o difusión. Para considerar el escalamiento industrial de un reactor, esto no sería posible si no

son obtenidas las correlaciones a nivel laboratorio que son grupos dimensionales. Por lo que debe considerarse:

En la velocidad del flujo de interés hay flujos de transición.

La geometría del reactor y el electrodo no son muy geoméricamente aceptables.

El electrodo esta envuelto e inmerso en la región de la capa hidrodinámica; por lo tanto es inusual para un reactor, por lo que las condiciones de flujo deben ser optimas

Los electrodos son particularmente fabricados con conductores de relativa porosidad (ejemplo. Titanium), esto debido a la corriente del circuito, (esto es por resistividad).

Cuando hay una baja conductividad es necesario realizar pruebas en el laboratorio, con varios tamaños de electrodos, así como tener la referencia de experimentación debido a la corriente del reactor.

1.2 REACCION ELECTROQUIMICA.

Los procesos electroquímicos tienen lugar en la interfase metal-disolución cuya estructura afecta lógicamente al proceso. Las propiedades de la interfase dependen según la naturaleza del electrodo así como los constituyentes en disolución. Las especies adheridas junto al electrodo están sujetas a fuerzas eléctricas, a interacciones químicas y el tipo de solución. En consecuencia, la distribución de cargas en la interfase no es uniforme, origina diferencia de potencial entre el interior del metal y el seno de la disolución. Estas diferencias de potencial influyen en los fenómenos producidos en la interfase liquida. Cuando la carga puntual, desprovista de un soporte material alguno es atraída lentamente desde el infinito a un punto en el vacío y situado a una distancia suficientemente grande del sistema es realizado un trabajo. El limite del cociente entre el trabajo y la carga tiende a cero define el potencial eléctrico en el vacío, de un punto 1 menos el potencial eléctrico de un punto 2 denominado tensión eléctrica, mientras que el potencial eléctrico de los puntos anteriores son restados ambos es definida la diferencia de potencial eléctrico entre los dos puntos 1 y 2. Por lo tanto la tensión eléctrica y la diferencia de potencial eléctrica tienen el mismo valor absoluto, pero son de signo opuesto.

Si el punto considerado esta situado en el vacío, junto a la superficie uniforme de una fase conductora, el potencial eléctrico correspondiente es el potencial eléctrico exterior, de la fase, llamado también potencial de Volta. Para que la

carga pase desde un punto junto a la superficie en el interior de la fase conductora debe pasar una capa de cargas que son puntuales requiere de un trabajo eléctrico de fuerzas coulombinas, y el potencial eléctrico corresponde al potencial eléctrico de superficie. La suma del potencial eléctrico exterior y el eléctrico son en conjunto el potencial eléctrico interior de la fase denominado también potencial de galvani. El potencial eléctrico interior y el potencial de superficie no son medibles, pero si lo es el potencial eléctrico exterior.

El potencial electroquímico puede presentarse en dos partes, una de tipo químico, de corto alcance y otra de tipo electrostático de largo alcance correspondiente a una interacción coulombica entre partículas y todas las cargas. El primer término corresponde el potencial químico, debido a interacciones químicas entre partícula y el material de fase. Para el segundo término corresponde las interacciones electrostáticas y viene dado por el producto de carga en la partícula así como del potencial interior de la fase.

En el estudio de sistemas electroquímicos, en general son utilizados dos electrodos, están constituidos por los metales M_1 y M_2 respectivamente, hay tomar en cuenta el tipo de reacción, el esquema de la figura 1 representa el dispositivo utilizado para medir el potencial entre dos electrodos en equilibrio, por medio de un potenciómetro y las conexiones son metálicas. Cuando los dos electrodos están en equilibrio no hay paso de corriente y por la tanto la suma algebraica de las diferencias de potencial a través del circuito debe ser cero.

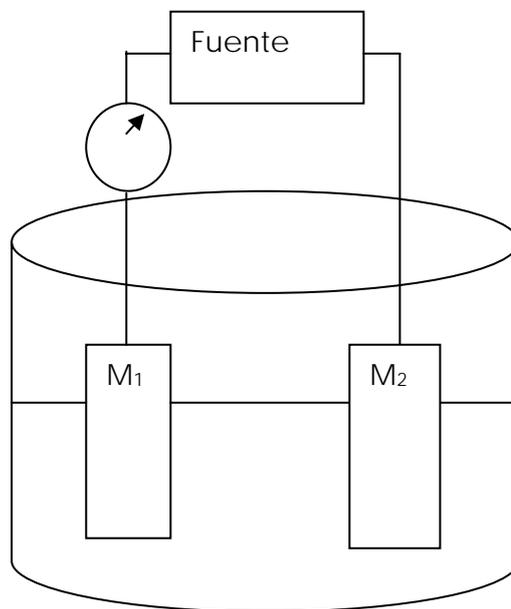


Figura 1 reactor electroquímico sencillo.

1.3 DIFERENCIA DE REACCION QUIMICA Y ELECTROQUIMICA

En general existen dos tipos de reacciones químicas y electroquímicas. Tanto las reacciones químicas como en las reacciones electroquímicas a partir de un compuesto y es generado un compuesto nuevo.

Las reacciones químicas tienen como características lo siguiente:

Las partículas chocan y la transformación es llevada a cabo, estos choques deben ser de una forma y energía apropiada.

Es producida una forma de especie intermedia llamada complejo activado para después formarse el producto final. Cuando la reacción es total este fenómeno es la energía de activación. Las reacciones electroquímicas son caracterizadas por:

Pueden ser generadoras de sustancias o generadoras de energía.

Estas reaccionan dentro de un reactor electroquímico.

La reacción electroquímica depende del intermediario (medio heterogéneo), en donde es creado un flujo de electrones y son transferidos de una especie a otra.

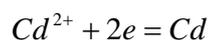
La velocidad de las reacciones químicas es mayor que las reacciones electroquímicas pero estas últimas pueden regularse externamente aun más que las reacciones química.

1.4 MECANISMO GENERAL DEL PROCESO DE ELECTRODO EN EL REACTOR ELECTROQUIMICO.

Los procesos de intercambio de carga cuya transferencia tiene lugar entre dos fases, una de las cuales es un conductor electrónico, metal, y la otra un conductor iónico, disolución, se denomina procesos de electrodo y se agrupan en el conjunto de cambios que acompaña a dicha transferencia.

Los procesos de electrodo son muy variados y comprenden por ejemplo:

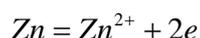
El deposito de metales:



Desprendimiento de gases:



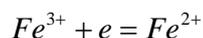
Disolución de metales:



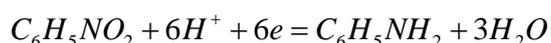
Transformaciones de sólidos:



Intercambio electrónico:



O reacciones acompañadas de intercambio protónico:



Cuando al proceso se transfiere carga positiva al electrodo, el fenómeno es un proceso catódico o de reducción, mientras que se trata de un proceso anódico o de oxidación cuando es transferida carga negativa al electrodo.

Metal	Interfase	Disolución
Seno del metal	Gradiente de potencial	Seno de la disolución
Composición Constante	Zona de la reacción de electrodo	Composición cte.

Figura 2 Sistema electroquímico fundamental.

La interfase metal disolución, indicada en la figura 2, viene caracterizada por un gradiente de potencial que da lugar a una redistribución de carga, responsable de la doble capa electroquímica. La reacción que se produce en esta interfase se llama reacción del electrodo, y que puede agrupar varias etapas, una de las cuales es etapa de transferencia de carga corresponde a la carga pasa de una fase a otra y en ella participan los constituyentes de las dos fases. La naturaleza de las reacciones de electrodo hace que presente características especiales que no hay en las reacciones químicas corrientes. Si bien las reacciones químicas pueden interpretarse como la ganancia, pérdida o intercambio de electrones, en general, las moléculas no reaccionan directamente con los electrones. En cambio, en las reacciones de electrodo, la interacción de la especie electroactiva y el electrón puede considerarse directa, con lo que el proceso de transferencia de carga es llevada a cabo en la superficie del metal, según sea el caso es considerado químicamente inerte

Las reacciones de electrodo son reacciones heterogéneas, forman parte del proceso en el mismo. El análisis de los procesos de electrodo permite distinguir los siguientes pasos posibles:

- 1) Transporte de las especies electroactivas hacia el electrodo.
- 2) Absorción de las mismas en el electrodo.
- 3) Transferencia de carga.
- 4) Desorción de los productos de reacción del electrodo.
- 5) Difusión de dichos productos hacia el seno de la disolución.
- 6) Reacciones químicas secundarias.
- 7) Formación de nuevas fases.

En un proceso determinado no siempre todas las etapas están presentes. A veces no tienen lugar las etapas 6 o 7; otras veces las etapas 2, 3, y 4 vienen reunidas en la formación de un complejo de transición. En el depósito y en la disolución de los metales, las etapas 4 y 5 suelen ser frecuentes el paso inverso de las etapas 1 y 2. El paso 7 consiste por lo general, en nucleación y crecimiento de cristales o en formación de burbujas de gas.

1.5 LEYES DE FARADAY.

En la superficie del electrodo ocurre una reacción puede establecerse la carga transferida, las Leyes de Faraday dan la equivalencia cuantitativa entre la cantidad de materia transformada y la carga que ha pasado a través de la zona de reacción del electrodo. La transformación electroquímica de 1 mol de especie electroactivas requiere de nF culombios, donde n es el número de cargas intercambiadas y F es la constante de Faraday. Esta constante es igual a 96497 C mol^{-1} , es decir, la carga necesaria para transformar 1 mol de especie electroactivas con un número de transferencia de carga igual a la unidad. Dentro de un proceso determinado circula una corriente I durante un tiempo t , la carga transferida es It , y la relación It/nF da el número de moles transformados durante el tiempo considerado. De este modo la superficie donde hay reacción viene relacionada con la corriente eléctrica que circula por el electrodo, la corriente implicada en una reacción del electrodo se llama corriente farádica, para diferenciarla de la corriente no farádica corresponde a la carga o descarga en la doble capa electroquímica. La velocidad de reacción en el electrodo se puede definir en términos del número de moles de especie electroactivas transformados por unidad de tiempo. Como la cantidad de sustancia transformada en el electrodo es proporcional a la carga transferida, resulta que la velocidad de la reacción es proporcional a la corriente. Es expresada de acuerdo a las Leyes de Faraday:

$$velocidad = \frac{I}{nF}$$

(33)

Puesto que la reacción en el electrodo tiene lugar en la interfase metal-disolución, su velocidad depende del área de dicha interfase y, en consecuencia se refiere a la unidad de superficie de contacto y es expresada en función de la densidad de corriente, j , esto es, la corriente por unidad de área aparente de la superficie del electrodo. Al estudiar la velocidad de reacción en el electrodo se observa que el valor de dicha velocidad depende del potencial aplicado al electrodo.

1.6 CLASIFICACION Y SELECCIÓN DE REACTORES ELECTROQUIMICOS.

Hay varios tipos de reactores y su elección depende del tipo de proceso específico y su aplicación. Es determinado por la operación, el tipo de flujo del electrolito, control de temperatura, número de electrodos, tipo de conexión eléctrica, grado de separación del ánodo y cátodo así como su estructura de acuerdo a la variedad cuando hay movimiento. La decisión del tipo de reactor a usar, es necesario tomar en cuenta la reacción electroquímica, economía, ingeniería electroquímica, tecnología y otros criterios. (Ver tabla 1). Usualmente ocurren dos tipos de reacciones en el reactor son de un interés único; debe discutirse cada caso por separado. Debido a la importancia de la reacción es complicado realizar una selección adecuada del reactor electroquímico. Conforme es formada la capa por transferencia del electrón es un producto debido al efecto electroquímico del electrodo de trabajo, en una separación (membrana de ion selectivo, sistema poroso) estos aspectos son incluidos en la selección del reactor. Adicionalmente, son las condiciones del proceso en donde hay un manejo de la reacción (deuterios), siendo un agente en la reacción de interés. Hay que tomar en cuenta las condiciones de la solución, así como el material del electrodo y el voltaje suministrado siendo normalmente bajo, debido a la disipación que hay en la reacción.

Tabla 1

DECISIONES IMPORTANTES EN LA SELECCIÓN DE UN REACTOR ELECTROQUIMICO		
Batch	Modo de Operar	Continuo
Simple	Numero de Electrodo	Múltiple
Dos Dimensiones	Geometría del electrodo	Tres Dimensiones
Estático	Movimiento del electrodo	Movimiento
Monopolar	Conexión del electrodo	Bipolar
Moderado	Encapsulamiento del electrodo	Capilar
Externo	Múltiple Electrolito	Interno
Única División	División de la Celda	Dividido
Abierto	Tipo de reactor	Cerrado
Simple	Numero de fase del electrolito	Múltiple
Líquido	Tipo de Electrolito	Polímero Solido

En la tabla 1 esta representada en forma compacta la selección de un reactor electroquímico por lo tanto hay que considerar lo siguiente:

1) El tipo de conexión eléctrica una configuración es la monopolar, los reactores son conectados en paralelo y la diferencia de potencial cruza el par siendo el anodo-catodo; estos son los consumidores de corriente; en tanto el

arreglo requiere de un bajo voltaje, siendo una ventaja, pero una corriente superficial alta, es una desventaja ya que el consumo de energía es alto, en consecuencia es producido un trabajo espacial magnético mayor. Arreglo bipolar tiene una conexión externa única y los electrodos están combinados con otros tienen polaridad diferente y/o opuesta con un potencial aplicado que es una fracción proporcional del reactor. La ventaja requiere de baja energía, los campos magnéticos son pequeños y una conexión física única. Siempre que es posible utilizar esta configuración.

2) La aplicación del voltaje va decreciendo en una forma mínima en el interelectrodo siendo encapsulado debido al incremento de la conductividad eléctrica en la solución, así como el potencial aplicado de juntura, la selección adecuada del electrodo de acuerdo a las reacciones, incremento de la conductividad del electrodo.

3) Distribución de la corriente y potencial es normalmente homogénea; además el tipo de reacción, corrientes parasitas, calentamiento local, alta conversión y una distribución de los primeros factores mencionados en el reactor. Una buena distribución de la corriente y potencial debe tomarse en cuenta para la selección del tipo del reactor electroquímico.

4) Disipación y generación de calor en el reactor electroquímico hay calentamiento y por el tipo de reacción estos dos fenómenos son debido a la resistividad óhmica (termino IR), en consecuencia son producidos, el efecto de Joule y las fuerzas de fricción por bombas, agitadores, electrodos en movimiento. Esto sucede dentro del reactor hay un intercambio del fluido caliente en caso de los electrolitos. El calor disipado es por medio del reactor a través de la coraza por medio del efecto de conducción debido a la convección en las capas de la fase en el intercambio de calor del fluido (solución electrolítica) y evaporación de la solución. Así como la capacidad calorífica de intercambio de reactantes y productos debe considerarse para una elección correcta del reactor.

La metodología desarrollada en Ingeniería Química para describir el funcionamiento de los reactores químicos (Ingeniería de la Reacción Química) ha introducido en el área de Ingeniería Electroquímica. Es así que se pueda asimilar todo reactor electroquímico industrial, de hidrodinámica compleja a una asociación de reactores ideales. Un reactor electroquímico puede clasificarse de acuerdo al tipo de operación del reactor batch, de flujo continuo, tubular. Corresponde al tipo de modelo así como el arreglo de estos mismos, ya sea en serie, cascada o paralelo. Son catalogados por las ecuaciones de cinética de reacción están en conjunto, toma en cuenta la corriente inducida esta bajo el control del transporte de masa estas ecuaciones gobiernan la elección del reactor electroquímico que esta en función de la conversión (X_A). La clasificación es representada en la tabla 2, un ejemplo de la relación es el reactor batch simple al realizar una selección es asociada con complicaciones,

por ejemplo: evolución de gas, el flujo de corriente sin limite, tipo de reacción o reacciones químicas homogéneas.

Tabla 2

CLASIFICACION DE REACTORES ELECTROQUIMICOS	
BATCH	Simple. Con Recirculación. Semicontinuo.
DE FJUJO CONTINUO	Paso Simple. Con Recirculación Batch.
TUBULAR	Paso Simple. Con Recirculación Batch.

1.7 REACTORES ELECTROQUIMICOS.

En Ingeniería Química se reconocen tres tipos de reactores, estos son descritos en base a sus ecuaciones, esto simplifica mucho el uso del balance de masa para un reactor, una clasificación de forma general es la siguiente:

Los reactores por lotes o batch se usan en operaciones a pequeña escala, para probar procesos nuevos que todavía no se han perfeccionado, para fabricar productos de alto costo, y en procesos que son difíciles de convertir en operaciones continuas. El reactor es cargado (es decir, llenar) a través de las boquillas de su tapa según sea su configuración o forma de este, en tanto el reactor por lotes tiene la ventaja de obtener conversiones elevadas si se deja el reactivo en el reactor durante periodos largos de tiempo, pero también tiene la desventaja de que los costos de mano de obra por lote son elevados, y es difícil efectuar producción a gran escala.

Las reacciones de fase líquida en reactores con recirculación de alguno de los reactivos para enriquecer mas el producto final a obtener, son reactores en semilotes tiene básicamente las mismas desventajas que un reactor por lotes, tiene las ventajas de un buen control de temperatura y la posibilidad de minimizar las reacciones colaterales no deseadas mediante el mantenimiento de una concentración baja de uno de los reactivos. El reactor de semilotes es utilizado en reacciones de dos fases en las que por lo regular se burbujea un gas continuamente a través del líquido.

Es utilizado un reactor de tanque con agitación continua (CSTR), cuando se requiere agitación intensa. Todos los reactores están recubiertos de vidrio y los precios incluyen una camisa de calentamiento/enfriamiento, motor, mezclador y baffles. Los reactores se pueden operar a temperaturas entre 20 y 450 °F y presiones de hasta 100 psi.

El CSTR se puede usar solo o formando parte de una serie de baterías o batería de CSTR. Es relativamente fácil de mantener un buen control de temperatura con un CSTR, sin embargo tiene la desventaja de una conversión de reactivo por volumen de reactor es la más pequeña de todos los reactores de flujo. Por ello los reactores son grandes para obtener conversiones elevadas. Si los fondos no alcanzan para comprar un reactor nuevo, podría ser posible encontrar un reactor usado que se ajuste a las necesidades. Los reactores de segunda mano son más baratos y son adquiridos en centros de intercambio de equipos.

Las reacciones de fase gaseosa en reactores tubulares, es relativamente fácil de mantener (no tiene piezas móviles), y por lo regular tiene la conversión más alta por volumen del reactor en todos los reactores de flujo. La desventaja del reactor tubular es difícil controlar la temperatura dentro del reactor, y puede presentar puntos calientes cuando la reacción es exotérmica. El reactor tubular suele adoptar la forma de un tubo largo o uno de varios reactores cortos en un banco de tubos. Casi todos los reactores de flujo en fase líquida homogénea son CSRT, mientras casi todos los reactores de flujo en fase gaseosa son tubulares.

Los costos de un reactor de flujo tapón y de uno de haz de tubos (sin catalizador) son similares a los costos de los intercambiadores de calor y, por tanto, se pueden encontrar en *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 4ª. Edt. por M.S. Peters y K.D. Timmerhaus (Nueva York: McGraw-Hill). Con ayuda de la figura 15-12 de ese libro puede estimarse el costo aproximado por pie de tubo y el pie cuadrado en el caso de intercambiadores de lámina con tubos fijos.

Un reactor de lecho empacado (también llamado de lecho fijo), es básicamente un reactor tubular empacado con partículas sólidas de catalizador. Este sistema de reacción heterogéneo se usa por lo regular para catalizar reacciones de gases. El reactor tiene los mismos problemas de control de temperatura que otros reactores tubulares y, además, el reemplazo del catalizador suele ser laborioso. Esto ocurre cuando el flujo de gas pasa por una canalización el flujo de gas, lo que da pie a un uso ineficiente de unas partes del lecho del reactor. La ventaja del reactor de lecho empacado es que con la mayor parte de las reacciones produce la conversión más alta por peso de catalizador, de todos los reactores electroquímicos.

1.8 FACTORES QUE AFECTAN LA CINETICA DE LA REACCION EN REACTORES ELECTROQUIMICOS.

Hay diversas interacciones que influyen en la cinética de reacción en reactores electroquímicos por lo tanto las de mayor manejo son las siguientes (ver tabla 3):

TABLA 3.

INFLUENCIA DE FACTORES EN LA CINETICA DE REACCION EN REACTORES ELECTROQUIMICOS.		
Fracción de Conversión X_A . (Adimensional)	$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A}$ Batch	Es manejado de manera ideal con alta conversión debido a la velocidad de flujo alto.
Eficiencia de Corriente por Intercambio de Carga ϕ' (Adimensional)	$\phi' = \frac{NF}{Q} = \frac{W_R F}{MQ}$	Idealmente con sistema cerrado al 100 %; no cambia únicamente la energía siempre que el producto de selectividad es pobre.
Consumo de Energía en Electrolisis. ($JKg^{-1}oJm^{-3}$)	$E_S = \frac{W_{REACTOR}}{W_R}$ $E_S = \frac{W_{REACTOR}}{V_m}$	Un consumo mayor.
Tiempo de Intercambio espacial. ($molm^{-3}s^{-1}$)	$\rho_{st} = \frac{1}{V_R} * \frac{dN}{dt}$	Define la cantidad de producto obtenido por unidad de volumen y tiempo del reactor; obviamente la cantidad es alta.

NOTA: C_{A0} concentración inicial; C_A concentración final; Q consumo de intercambio en electrolisis; W_R masa del reactante; M masa molar; $W_{REACTOR}$ energía de requerimiento en electrolisis; V_R volumen del reactor; V_m volumen del electrolito numero de moles.

1) Fracción de conversión en procesos heterogéneos de electrolisis esta depende del área activa del electrodo como también del volumen y la velocidad del flujo electrolítico.

2) Eficiencia de corriente por intercambio de carga, es el consumo de corriente real que pasa a través del reactor, cuando es al 100 % y depende de:

- a) Ocurre la reacción dentro del reactor, en toda la superficie del mismo.
- b) Hay una buena formación de productos.

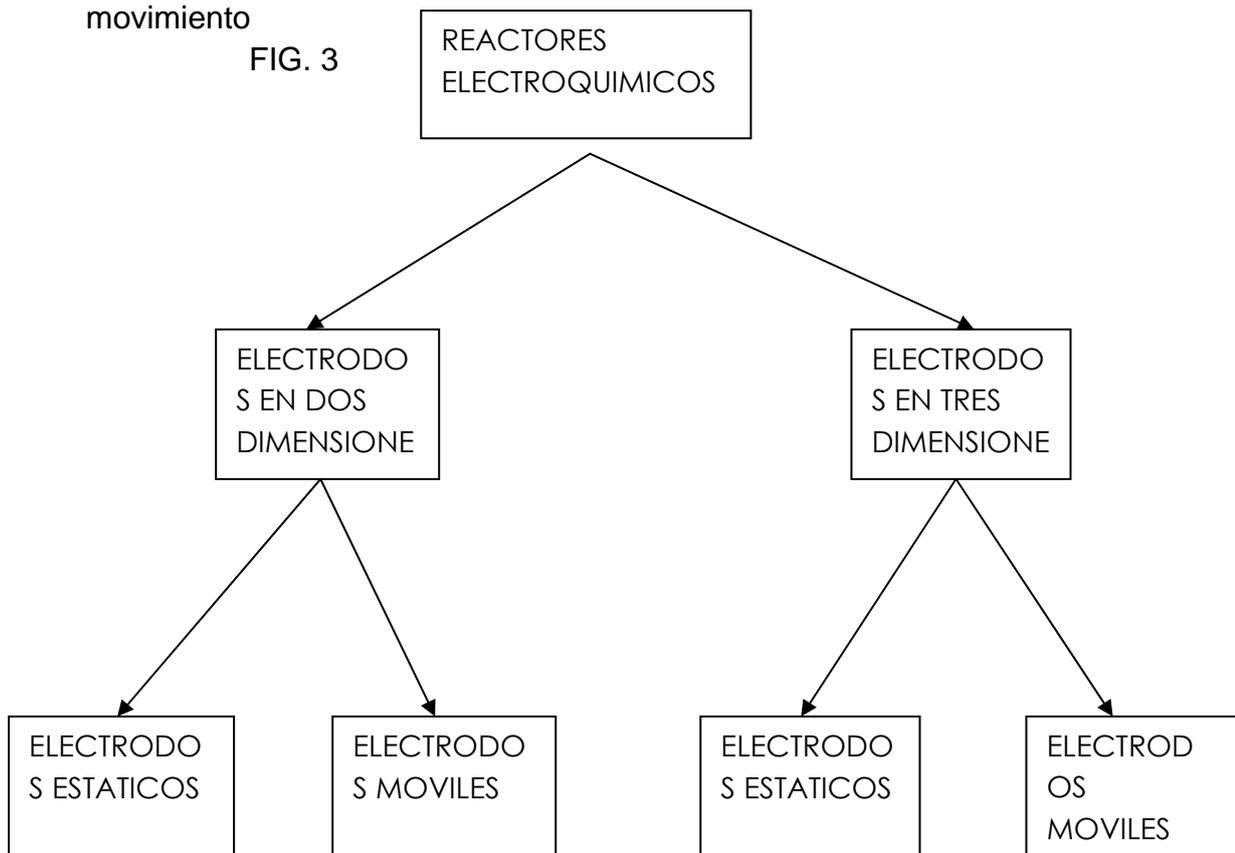
3) Consumo de energía en electrolisis, es el consumo de energía eléctrica en el reactor electroquímico puede aumentar o disminuir según sea el tipo de reacción, electrodo debido a la resistividad y material, selectividad, etc.

4) Tiempo de intercambio espacial, describe el costo de inversión por unidad de volumen del electrolito, es un parámetro muy importante para decidir el tipo de reactor electroquímico; así como la utilización mas adecuada según el proceso.

1.9 CLASIFICACION POR GEOMETRIA Y MOVIMIENTO.

En la actualidad han aparecido numerosos sistemas de reactores electroquímicos. La característica que diferencia a los reactores es la forma de los electrodos, ya que estos son clasificados como electrodos de dos dimensiones y electrodos de tres dimensiones (clasificación en términos de la geometría y movimiento de los electrodos). Esta clasificación se muestra en la figura 3.

Fig. 3 Clasificación de reactores electroquímicos en términos de su geometría y movimiento



Entre los reactores de dos dimensiones están:

REACTORES DE PLACAS PARALELAS: es un reactor donde sus electrodos son placas paralelas las cuales están en una posición fija y pueden ser conectados en serie o paralelo. Dichas placas sirven para que sea depositado el metal que ha de eliminarse o recuperar.

Entre los reactores de dos dimensiones con electrodos móviles están:

a) **REACTORES CON ELECTRODO CILINDRICO ROTANTE:** El reactor con electrodo cilíndrico rotante consiste en una celda electroquímica (recipiente o tanque) el cual en donde los electrodos uno de los cuales (donde es depositado el metal) es de forma cilíndrica y tiene la cualidad de girar.

En el electrodo cilíndrico rotante existen características que se toman en cuenta para un mayor depósito de metal:

1) La velocidad perimetral U , que es función de la velocidad del giro del electrodo cilíndrico rotante, así como de la cantidad de metal que es depositado en el electrodo.

2) El potencial, ya que dependiendo del metal que se desee depositar será el potencial aplicado.

3) La velocidad de transporte de masa que va aumentando al irse depositando el metal ya que es propiciada una micro turbulencia.

4) La forma del depósito del metal, ya que puede ser un depósito áspero o en forma de polvo (la forma del depósito puede manejarse según la aplicación del metal) porque de esta forma se puede alterar la superficie activa del cátodo.

El reactor con electrodo cilíndrico puede emplearse como dispositivo alternativo para:

A) Dar el acabado a un metal.

B) Refinamiento de metales preciosos.

C) Tratamiento de aguas.

b) **REACTOR DE DISCO ROTANTE:** es similar al reactor con electrodo cilíndrico rotante, el electrodo donde se depositara el metal tiene la forma de un disco. Una de las limitaciones de este tipo de reactor es su área de contacto superficial pequeña del electrodo, y su utilidad más común es la de emplearlo como un electrodo en análisis electroquímicos. Entre los reactores de tres dimensiones estáticos se encuentran:

1) **REACTORES CON HOJUELAS GRANULADAS.**

2) **REACTORES DE FIBRAS DE METAL.**

3) **REACTORES DE ESFEROIDES.**

La característica principal entre los reactores de tres dimensiones es la alta superficie de los electrodos. En este tipo de reactores los electrodos se encuentran fijos y una desventaja es la saturación de la superficie de los electrodos. Los reactores de tres dimensiones móviles pueden ser de:

1) **LECHOS INCLINADOS.**

2) **LECHOS VIBRATORIOS.**

En este tipo de reactores los electrodos tienen una gran superficie y están en movimiento, por ejemplo en los reactores con lechos inclinados, tiene partículas las cuales se desplazan hacia un lado del reactor cuando está inclinado. En los reactores con lechos vibratorios las partículas utilizadas como electrodos vibran por medio de un mecanismo externo lo cual hace que cuando está en contacto con la pared del reactor son cargadas gracias al potencial que es impuesto.

CONSIDERACIONES DE DISEÑO DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS.

Son muchos los factores que son tomados en cuenta para el diseño del reactor electroquímico, algunos de los aspectos a considerar son:

- 1) El tipo de ánodo y cátodo. Estos son resistentes a la corrosión, poseer elevada conductividad eléctrica, ser barato y poseer resistencia mecánica.
- 2) La geometría del reactor. Las dimensiones del reactor deben ser apropiadas con el fin de que el costo de inversión sean bajos.
- 3) Las expresiones de velocidad de masa que gobiernan el depósito del metal. Pues con ellas podrá determinarse las características del reactor (tamaño y velocidad de los electrodos sean móviles).
- 4) La forma de operar del reactor. Puede trabajar intermitentemente o continuo.

1.10 FORMA DE LOS REACTORES ELECTROQUÍMICOS. REACTOR ELECTROQUÍMICO CON CILINDRO ROTANTE.

Un reactor electroquímico con un electrodo cilíndrico rotante puede estar construido de diversas formas, de una manera sencilla y también pueden ser muy complejos a fin de elevar la cantidad de metal a depositar y por lo tanto su eficiencia (ver figura 17). Es utilizada la ingeniería electroquímica para encontrar diferentes diseños de reactores electroquímicos, por ejemplo un circuito completo del reactor electroquímico, aquellos que contienen mamparas o son de forma tubular en donde el potencial va cambiando a lo largo del electrodo. Un reactor con cilindro rotante consiste, en dos electrodos cilíndricos concéntricos uno de ellos es un electrodo fijo y el otro gira sobre su propio eje, con una velocidad constante.

Esto va de acuerdo a la rotación de giro de uno de los electrodos cilíndricos, por lo que uno debe permanecer estacionario, para una distribución de la carga del potencial eléctrico sea homogéneo, el otro electrodo tiene la rotación de giro en dirección opuesta, en el sentido de cómo giran las manecillas de reloj, así también la velocidad es regulada para un funcionamiento óptimo según sea su utilización. Una de las restricciones en el reactor con cilindro, es el tipo de material con el que está construido el electrodo cilíndrico. Debe realizarse una

investigación exhaustiva en el transporte de masa turbulento, esto es causado por el cilindro, debe verificarse un flujo turbulento transitorio que es proporcionado por la baja velocidad de flujo. En los sistemas cilíndricos concéntricos, la distribución de la corriente es uniforme sobre la superficie del electrodo. Este es un punto importante en la reactor con cilindro, haciéndola más factible para que se pueda estudiar la cinética del electrodo.

En el flujo laminar de Couette, hay un movimiento circular con líneas en el movimiento del fluido. Nota: el movimiento del fluido laminar en el reactor electroquímico, es inducido por el cilindro rotante. (ver figura 4); El perfil del flujo es expresado por la relación parabólica, esta velocidad de flujo radial tiende a cero. Una expresión teórica para el flujo laminar en donde la transferencia de masa, considera el segmento de la longitud del cilindro en donde es llevado a cabo el trabajo del electrodo, da una referencia de la superficie de contacto entre mas grande sea, mejor es el desempeño del reactor. En el régimen de flujo laminar se forman vórtices de Taylor, estos son formados por el movimiento del cilindro, tiene una forma de cono en movimiento como si fuera un remolino a una velocidad de rotación alta, hay en el fluido turbulencia, es una característica apreciable esa rapidez existente y la variación de las fluctuaciones en la velocidad y presión.

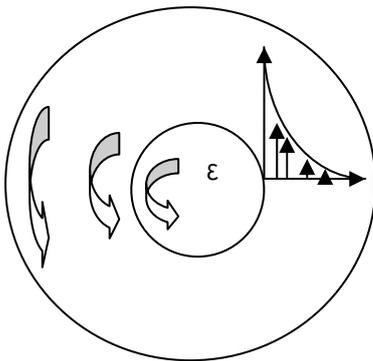


Figura 4 flujo laminar de Couette

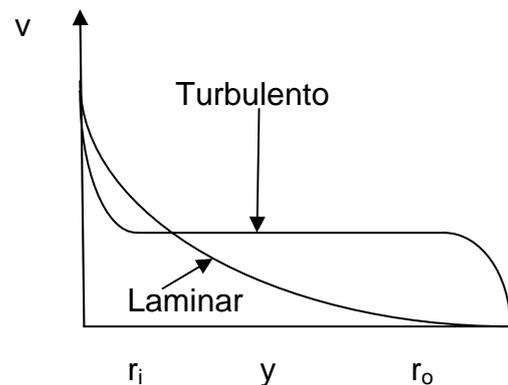


Figura 5 perfil de velocidad.

Esto indica el perfil de velocidad turbulenta, siendo que la velocidad de flujo es constante, por lo que el movimiento anular se incrementa con una velocidad de rapidez continua esta decrece respectivamente dentro del reactor con cilindro (ver figura 5). Nota: la distribución de la velocidad del reactor con cilindro rotante conforme a su radio interno del cilindro rotante, r_i radio del cilindro interno y r , radio del cilindro externo. Para el estudio de la transferencia de masa turbulenta el reactor de cilindro rotante, son utilizadas para purificar metales que están en disolución el depósito del metal de interés es realizado según sea el grado de pureza o recuperación, así como también en reacciones redox son muy útiles. También en el caso de tener un solo cilindro el trabajo realizado por este es por medio del electrodo.

REACTOR ELECTROQUIMICO POR LOTES SIMPLE.

La velocidad cinética en un reactor batch, es a volumen constante y como opera el reactor en la práctica se modifican los efectos por lo tanto:

1) La corriente de transición es controlada gradualmente por el límite de transporte de masa, el control de la región de mezclado, esta restringido bajo los parámetros y fenómenos antes mencionados.

2) El fenómeno de absorción en el electrodo o reacciones químicas son significativamente alteradas por la cinética.

3) Para la electrólisis estable, debe tomarse un tiempo de estabilización.

4) Para tiempos prolongados, la concentración tiende a ser muy baja, ya que la reacción química es acompañada por importantes restricciones del transporte de masa.

5) La actividad en el electrodo y su área o el intercambio mayor de transporte de masa, depende del tiempo.

REACTOR TUBULAR A TEMPERATURA CONSTANTE.

Un reactor tubular es cualquier reactor de operación continua hay un movimiento constante de uno o de todos los reactivos en una dirección espacial seleccionada (los reactivos entran por un extremo del sistema y salen por el otro lado o salida) y en el cual no se hace intento alguno por inducir el mezclado entre los elementos del fluido en ningún punto a lo largo de la dirección del flujo, el fluido se desplaza como si fuera un tapón (con frecuencia es utilizada la descripción del reactor de flujo tapón). Los reactores tubulares que en realidad son tubos se utilizan para muchas reacciones en fase gaseosa y algunas en fase líquida. Como ejemplo pueden mencionarse la destilación fraccionada térmica (cracking) de hidrocarburos para obtener etileno, la oxidación de óxido nítrico (una etapa en la producción de ácido nítrico a partir de amoníaco) y la sulfonación de olefinas. En estas reacciones homogéneas el reactor contiene solo el fluido reaccionante.

Son utilizados ampliamente para reacciones catalíticas. En este caso, el reactor se encuentra empacado con partículas de catalizador sólido y, por esta razón, con frecuencia se le conoce como reactor de lecho fijo. Tales usos incluyen la síntesis de amoníaco, como metanol y muchas otras importantes reacciones heterogéneas. El reactor puede ser un cilindro de gran diámetro o bien un conjunto de tubos en paralelo, fijos entre dos cabezales, como un intercambiador de calor del tipo de tubos y coraza. Con frecuencia los tubos

tienen unos cuantos centímetros de diámetro y pueden ser de varios metros de longitud. En todos estos reactores, la composición del fluido reaccionante necesariamente cambia en la dirección del flujo. Sin embargo, también puede haber variaciones de composición en las direcciones perpendiculares al flujo que puede ser el resultado de los gradientes de temperatura, como también los de velocidad del fluido o de ambos gradientes. Los reactores tubulares en ocasiones funcionan en condiciones adiabáticas y otras con transferencia de calor a través de la pared. En el primer caso, la temperatura se eleva naturalmente a lo largo de la dirección del flujo si la reacción es exotérmica y decae si la reacción es endotérmica.

TRANSFERENCIA DE CALOR EN UN REACTOR TUBULAR ELECTROQUIMICO.

Puede considerarse el simple caso del estado estacionario en el balance para el reactor electroquímico con transferencia de calor:

$$\sum Q_{ent.} = -\sum Q_{sal.} \quad (1.1)$$

Los flujos relevantes por transferencia de calor son:

- 1) El flujo de corriente eléctrica
- 2) La transferencia de calor por convección, conducción y radiación.
- 3) El flujo de masa de reactantes y productos Q_h^{RP} :

$$Q_h^{RP} = A \sum i n_i M_i C_p, i T \dots \quad (1.2)$$

Donde A es la sección del área por donde pasa el flux de masa, M y n son la masa molar y el flux de masa molar, Cp. es el calor específico con presión constante y T temperatura de reactantes y productos.

- 4) El flujo de masa intercambiado por el medio de transferencia (enfriamiento o del fluido caliente) Q_n^{Ex} :

$$Q_n^{Ex} = N m C_p \Delta T \quad (1.3)$$

Donde Nm, es el flujo de masa, Cp. calor específico con presión constante y ΔT diferencia de temperatura, del calor intercambiado.

A través de la electrólisis.

- A) Conducción: La Ley de Fourier en transferencia de calor expresan el cruce del flujo por transferencia de calor Q_h :

$$Q_h = -A \lambda \Delta T / x \quad (1.4)$$

El flujo de transferencia de calor es proporcional al área de contacto y la diferencia de temperatura que pasa a través del medio ΔT y x es la proporción

inversa de superficie, con la constante característica de proporcionalidad del término de conductividad λ .

Reacomodando la ecuación 1.4 en forma diferente con el flux por transferencia Q_h/A :

$$Q_h / A = -\lambda(dT / dx) \dots\dots (1.5)$$

En donde λ es la constante de proporcionalidad para el flux en transferencia de calor y el gradiente de temperatura.

B) Convección: Para la transferencia de calor, alrededor del electrodo sólido en la fase líquida del electrolito, es un producto complejo de el electrodo sólido-gaseoso esto depende de las condiciones de flujo, geometría del electrodo y el perfil del electrodo (en el caso de la transferencia de masa es sencillo por lo que puede considerarse la temperatura de la capa límite y por analogía la capa limite de concentración) el flujo de calor Q_h :

$$Q_h = Ah\Delta T (1.6)$$

En donde A es la área de contacto para la transferencia de calor y ΔT la diferencia de temperatura alrededor de las dos fases. La constante h es el coeficiente de transferencia de calor.

C) Radiación: La Ley de Stefan-Boltzman describe el flujo de calor que se desprende por radiación a través del espacio:

$$Q_h = A_1 \delta_{SB} \epsilon_1 (T_1^4 - T_2^4) (1.7)$$

Donde δ_{SB} es la constante de Stefan-Boltzman, ϵ_1 es la emisividad a través del medio bajo cierta temperatura T_1 y un área A_1 . Por conveniencia debe combinarse las ecuaciones 1 y 2, ya que el coeficiente de transferencia de calor Kh nos da:

$$Q_h = AKh\Delta T \dots (1.8)$$

En donde Kh es una forma general, en la distribución del electrolito, electrodos y el tipo de celda y el intercambio de calor.

Varias de las implicaciones prácticas de la transferencia de calor en electrolisis son:

- 1) La transferencia de calor es muy importante en la operación del reactor a temperatura extrema. Es un factor dominante para elegir el tipo de reactor.
- 2) Bajo condiciones estables y reguladas, puede tomarse el tiempo del reactor en condiciones de operación normal de temperatura.

3) La operación isotérmica en estado estacionario.

4) Son dos causas del calentamiento de Joule:

a) Esto contribuye a que las condiciones sean de estabilidad durante el calentamiento.

b) El transporte de masa con el intercambio de calor, esto es con una temperatura de acuerdo a la velocidad de reacción será mayor.

5) En los reactores el flujo de calor es por convección y el efecto de Joule es alto por la dualidad que existe entre estos fenómenos, con la longitud que hay alrededor del electrodo.

6) El flujo dentro del reactor, va de acuerdo al comportamiento del electrolito esto conforme el flujo de transferencia de calor.

7) En reactores cerrados, la velocidad de evaporación es muy alta esto es resultado, por la superficie que abarca con relación a la transferencia de calor.

1.11 TRATAMIENTO GENERAL DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA POR HIDRODINAMICA.

1.11.1 ECUACIONES HIDRODINAMICAS EN SISTEMAS CONVECTIVOS.

El tratamiento simple del sistema convectivo esta basado en la capa límite de difusión. Si en este modelo se mantiene la Convectiva con una concentración de las especies a un control constante y/o igual entonces puede valorarse la distancia del electrodo con un valor de δ . Encontrándose los limites de $0 \leq x \leq \delta$ no hay movimiento dentro de la solución y la transferencia de masa es por difusión. Entonces el problema convectivo se convierte en difusión, ha de ajustarse introduciendo el parámetro de δ (ver figura 6) .De acuerdo a esto las ecuaciones de estado no son de manera común estas son relacionadas con la velocidad de flujo, velocidad de rotación, viscosidad de la solución y dimensiones del electrodo. No puede emplearse las técnicas de doble electrodo en la relación predictiva de la velocidad de transferencia de masa en diferentes sustancias. A un manejo más riguroso con la ecuación de difusión convectiva y el perfil de velocidades sea mayor en la solución. La solución analítica de la ecuación es realizada de forma numéricamente y es de aplicación frecuente; en los casos del estado estacionario.

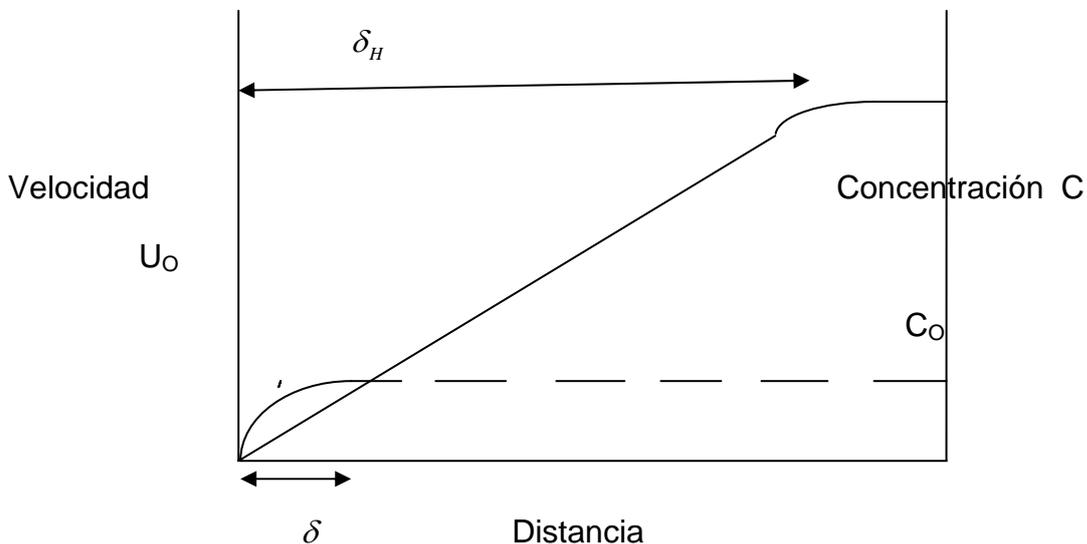


Figura 6 El perfil de velocidad y concentración al electrodo.

1.11.2 LAS LEYES DE DIFUSION DE FICK.

Las ecuaciones diferenciales que describen el flux de la sustancia son las leyes de Fick y es función de la concentración junto con el tiempo y posición.

Considerando el caso de difusión lineal (en una dimensión).El flux de la sustancia O esta se encuentra localizada en x con respecto al tiempo, esto se escribe como $J_o(x,t)$, es la velocidad neta de transferencia de masa de O dentro de esta son encontradas las unidades de tiempo por unidad de área (por ejemplo $mol\ sec^{-1}\ cm^{-2}$).Esta representación $J_o(x,t)$, es el número de moles O estos pasan por segundo siendo localizados por unidad de área cm^2 en la difusión axial de O .La primera Ley de Fick el flux es proporcional al estado del gradiente de concentración $\frac{\partial C_o}{\partial x}$ por lo tanto :

$$-J(x,t) = D_o \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x}$$

(1.9)

Esta ecuación puede derivarse en el modelo microscópico .Considerando la localización de x y asumiendo $N_o(x)$ son las moléculas y x es la longitud en tanto las moléculas atraviesan de un lado hacia otro $N_o(x + \Delta x)$ con respecto a un pequeño tiempo (ver figura 7) interactúan las moléculas; el tiempo va incrementándose conforme a Δt esto sucede en la interacción molecular del proceso o mezcla, depende primordialmente de movimiento de las moléculas de acuerdo hacia un sentido de dirección Δx , entonces el flux neto que pasa a través de un área A conforme a un determinado punto x. las moléculas están en constante movimiento se desplazan de un lado hacia otro en forma simultánea y es representado por una longitud:

$$J_o(x,t) = \frac{1}{A} \frac{\frac{N_o}{2} - \frac{N_o(x+\Delta x)}{2}}{\Delta t} \dots$$

(1.10)

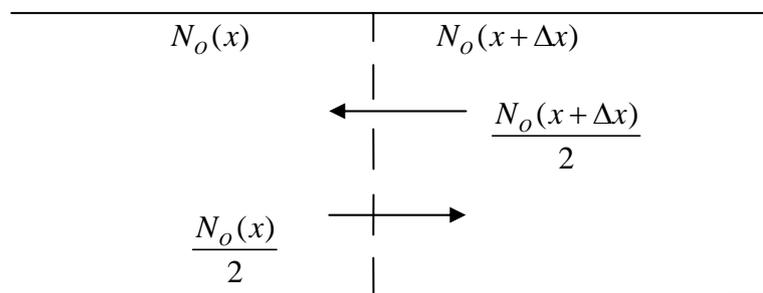


Figura 7 el flux en un punto x de la solución.

Al multiplicar por $\Delta x^2/\Delta t$ hay que notar en la concentración de O se maneja por $C_o = N_o/A\Delta x$, esta es derivada en la siguiente ecuación:

$$J_o(x,t) = \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} \frac{C_o(x+\Delta x) - C_o(x)}{\Delta x}$$

(1.11)

Puede definirse el coeficiente de difusión y por lo tanto $D_o = \Delta x^2/2\Delta t$, con un desplazamiento Δx y una Δt que es aproximada a cero.

En la segunda Ley de Fick esta presente el parámetro de concentración en O con respecto al tiempo:

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \left[\frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} \right] \dots\dots$$

(1.12)

Si esta ecuación es derivada, por ejemplo, con respecto a la primera ley. El parámetro de concentración es maneja por localización de x en tanto hay diferencias en el flux de entrada y salida estos elementos son acotados por dx (ver figura 8):

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = \frac{J(x,t) - J(x+dx,t)}{dx} \dots\dots$$

(1.13)

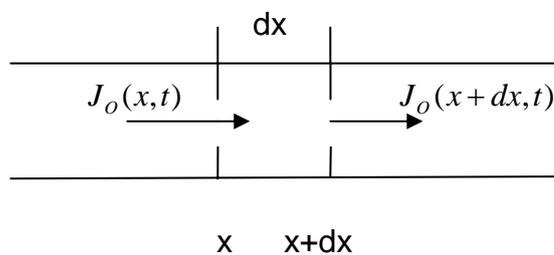


Figura 8 el flux de entrada y salida por diferencia de x

Nótese que las dimensiones de J/dx son $(mol\ sec^{-1}\ cm^{-2})/cm$ el parámetro de concentración es requerida por unidad de tiempo. El flux va de $x+dx$, esto es manejado en términos de x va de acuerdo a la ecuación general:

$$J(x+dx,t) = J(x,t) + \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} dx$$

(1.14)

De la ecuación 1.9 puede obtenerse:

$$-\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) D_o \left[\frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} \right] \dots\dots$$

(1.15)

Combinando las ecuaciones 1.13 y 1.15 puede obtenerse:

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) D_o \left[\frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2}\right]$$

(1.16)

Ahora D_o no es función de x (ecuación 1.12), al obtenerse esta última. En la solución de las ecuaciones nos da la referencia del perfil de concentración, $C_o(x, t)$, el flux que recorre la superficie del electrodo es manejado por la corriente suministrada.

La formula general de la segunda Ley de Fick, tiene incluida la variable geométrica que es:

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = D_o \nabla^2 C_o$$

(1.17)

Una descripción general de los efectos que suceden dentro del entorno de los sistemas electroquímicos como es: flux de especies, flujo de corriente, electro neutralidad, conservación de la materia, cinética del electrodo, e hidrodinámica. Esto es posible con la identificación pertinente de las ecuaciones, la solución es muy complicada o difícil de realizar. Estas ecuaciones que son expresadas en la ley fundamental de conservación, esto refleja el concepto físico y no puede ser ignorado o alterado. Ingenierilmente es realizada una simplificación justa de las ecuaciones. Otras expresiones reflejan lo que sucede, al observar el fenómeno existente (hay varias limitaciones), y esto refleja la simplificación; en las expresiones de flux y cinética son de esta categoría. Una mejor descripción de los sistemas electroquímicos es derivado al asumir que la concentración electro activa es extremadamente grande. La interacción que hay entre soluto y solvente esto debe considerarse y no dar importancia a la interacción soluto-soluto. Bajo estas condiciones la expresión que describe el flux de las especies i es por medio de la ecuación expandida de Nernst-Planck siendo:

$$N_i = -\frac{Z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j v$$

(1.18)

Donde N_i es el flux, Z_j es la carga del ion la constante de Faraday es igual a 96497 C mol^{-1} , es decir, la carga necesaria para transformar un mol de especie electro activa con transferencia de un número de carga por unidad, R y T son la resistividad y la temperatura del sistema, D_j es la difusividad, C_j es la concentración de las especies; $\nabla \phi$ es el gradiente de potencial, y v la velocidad de flujo que pasa en el electrodo; el flux y la velocidad son cuantificados vectorialmente. En el estricto caso que la ecuación es válida como una solución diluida infinitamente; esta es la relación que enlaza de una manera estrecha

siendo este el modelo universal del flux de especies en una solución acuosa con electrolitos. Adicionalmente, las propiedades de transporte son usualmente una compilación que está relacionado de forma uniforme con la expresión de Nernst-Planck. de acuerdo a la difusividad y conductividad equivalente (esta es relacionada directamente con la movilidad), es una referencia estándar fundamental. El movimiento de las aristas en la carga de las especies es:

$$i = F \sum_i z_i N_i$$

(1.19)

Debe asumirse que las reacciones ocurren sobre una sola superficie del electrodo, en donde el electrolito se concentra y queda expresado como:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla N_i$$

(1.20)

Esto es causado por las fuerzas eléctricas de las cargas, formado a partir de las especies i , esto significa una separación de carga. Al observarse las desviaciones por electro neutralidad en la región de la doble capa límite este debe tratarse en un modelo por separado. El electro neutralidad del electrolito en formación toma la siguiente forma:

$$\sum_i z_i c_i = 0$$

(1.21)

Esta última ecuación es básica en el modelamiento de transporte de masa en una solución electrolítica. Si es realizada una simulación, esta dará una descripción de la velocidad de formación, esta variable se encuentra en la ecuación del flux. La ecuación anterior es la forma básica del modelo en el transporte de masa en soluciones electrolíticas, por medio de la simulación hay una descripción de la velocidad en los reactantes hacia el electrodo esto es conforme varia el flux en dicha ecuación. Esto requiere la solución por separado puede obtenerse por las ecuaciones de la mecánica de fluidos

Combinando la ecuación 1.18 con 1.19 nos da lo siguiente:

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = C_o \nabla^2 C_o N_I \dots\dots\dots$$

(1.22)

La ecuación anterior es la forma general del flux de especies.

1.11.3 ECUACION DE DIFUSION CONVECTIVA.

La ecuación general del flux de especies j a partir de la ec.1.22, J_j es:

$$J_i = -D\Delta C_j - \frac{Z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j v \dots \quad (1.23)$$

En los términos hacia la derecha, el primer término representa la difusión, el segundo la migración y el último, la convección. Las soluciones que contiene el exceso del soporte electrolítico, el término de migración iónica es innegable; La velocidad del vector, es representada de acuerdo a las coordenadas rectangulares o según sea el caso, es manejado como:

$$v(x, y, z) = iV_x + jV_y + kV_z \quad (1.24)$$

Donde i, j, k son unidades vectoriales y V_x , V_y , V_z son las magnitudes en dirección de las velocidades a x, y, z, respectivamente en los puntos (x,y,z). Esto es igual a coordenadas rectangulares:

$$\nabla C_j = \text{grad} C_j = i \frac{\partial C_j}{\partial x} + j \frac{\partial C_j}{\partial y} + k \frac{\partial C_j}{\partial z} \quad (1.25)$$

La variación de C_j es manejado con respecto al tiempo:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i = \text{div} J_i \quad (1.26)$$

Combinando las ecuaciones 1.23 y 1.26, asumiendo que no hay migración y que D_j no es función de x, y, z se obtendrá la ecuación general convectiva:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j - v \nabla C_j \quad (1.27)$$

La forma del operador Laplaciano ∇^2 . Por ejemplo de una dimensión Difusiva y Convectiva es.

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} - V_y \frac{\partial C_j}{\partial y} \quad (1.28)$$

La solución de las ecuaciones anteriores depende de la geometría del reactor, cinética del electrodo y condiciones hidrodinámicas, esto puede simplificar o reducir las ecuaciones porque son diferentes tipos de problemas. No puede ignorarse la variación de temperatura y concentración por la tanto pueden reducirse estas ecuaciones a una forma más simple según sea la aplicación.

TABLA 4 FORMAS GEOMETRICAS DIFERENTE DEL OPERADOR LAPLACIANO

TIPO	VARIABLES	∇^2	EJEMPLO
------	-----------	------------	---------

lineal	x	$\frac{\partial^2}{\partial x^2}$	Electrodo de disco plano
rectangular	x, y, z	$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$	Electrodo en forma de cubo
esférica	r	$\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)$	Electrodo de gota encapsulado
Cilíndrica (axial)	r	$\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)$	Electrodo cilíndrico

Hay que notar que la ausencia de convección ($v=0$ o $V_y=0$, en 1.27 y 1.28 esto reduce la ecuación de difusión. Antes que la ecuación de difusión pueda resolverse por los perfiles de concentración, $C_j(x, y, z)$ y después que las corrientes del gradiente de concentración del electrodo son expresadas en el perfil de velocidades $v(x, y, z)$ es obtenida en términos de x, y, z , con la velocidad de rotación y por encima del mismo.

1.11.4 . DETERMINACION DEL PERFIL DE VELOCIDADES.

A partir de un fluido incompresible (la densidad es constante en tiempo y espacio), el perfil de velocidad es obtenido de acuerdo a la ecuación de continuidad (1.29) y la ecuación de Navier-Stokes (1.30), con las condiciones del sistema .La ecuación de continuidad es:

$$\nabla \cdot v = \text{div} v = 0 \quad (1.29)$$

En estado incompresible la ecuación es.

$$ds \frac{dv}{dt} = -\nabla P + \nu \nabla^2 v + f \quad (1.30)$$

Representada como la primera Ley de Newton ($F=ma$) del fluido; el término a la izquierda representa ma (por unidad de volumen, ds es la densidad), y el termino hacia la derecha representa el elemento de fuerzas sobre el volumen, (P es la presión, ν viscosidad; y f la fuerza/volumen que es la fuerza de gravedad que actúa sobre el tiempo). Los términos $\nu \nabla^2 v$ representa las fuerzas de fricción. Da como resultado la siguiente ecuación:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{-1}{ds} \nabla P + \nu \nabla^2 v + \frac{f}{ds} \quad (1.31)$$

Donde $\nu = n_s / d_s$ es la viscosidad cinemática, tiene unidades de cm^2 / sec . El término F representa el efecto de la convección natural, el gradiente de densidad aumenta en la solución.

Hay dos tipos de fluidos que se consideran en problemas hidrodinámicos:

Flujo laminar: En este tipo de flujo, las partículas de los fluidos se mueven a lo largo de la trayectoria suave en formas de láminas o capas. Con una capa resbalando sobre la capa adyacente, el flujo laminar esta gobernado por la Ley de Viscosidad de Newton, la cual relaciona el esfuerzo cortante con la rapidez de deformación angular. En el flujo laminar la viscosidad amortigua, la tendencias de turbulencia, el flujo laminar no es estable en situaciones que involucren combinaciones con una baja viscosidad y alta velocidad. **Flujo turbulento:** en este tipo de flujo las partículas del fluido se mueven siguiendo trayectorias muy irregulares provocando con ello un intercambio de momentum de una parte del fluido a otra. El flujo en su movimiento va formando remolinos. La solución de las ecuaciones hidrodinámicas requieren de un sistema de modelamiento y las ecuaciones deben escribirse con el sistema de coordenadas (lineales, cilíndricas, etc.), las condiciones límite se especifican y la solución es usualmente numérica (ver figura 9) En problemas de electroquímica en estado estacionario, el perfil de velocidad es interesante y es bajo la condición de $dv/dt=0$. Si las ecuaciones obtenidas son reordenadas en términos de grupos de variables. Ocurre un problema mas en la hidrodinámica es el número de Reynolds Re . Este número es formado por la velocidad característica del sistema v (cm/sec), con la longitud en particular según sea el problema, l (cm), estos parámetros se dividen entre la viscosidad y nos da:

$$Re = \frac{vl}{\mu} \quad (1.32)$$

Si la velocidad del fluido es proporcional al número de Reynolds es grande con un flujo alto o una velocidad de rotación del electrodo. Si la característica del nivel de flujo es baja para cierto número de Reynolds critico, Re , este es un flujo laminar. Entonces $Re \geq Re_{cr}$ para un régimen de flujo laminar.

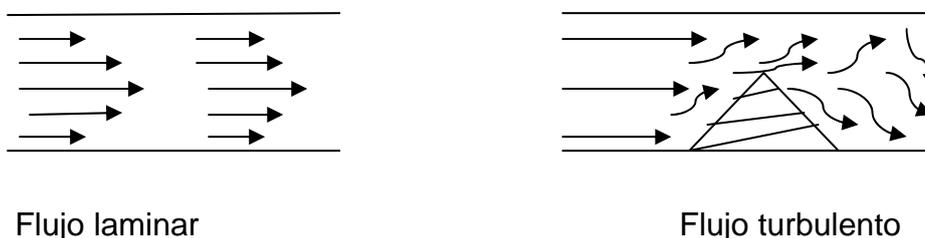


Figura 9 Los tipos de fluidos son representados por la velocidad instantánea.

1.11.5 . TRANSPORTE DE MASA.

En general es necesario considerar los tres modos de transporte de masa en sistemas electroquímicos:

1) Difusión: La difusión es el movimiento de las especies por un gradiente de concentración, esto es de acuerdo al intercambio químico en la superficie. Cuanta sustancia se ha incrustado en el electrodo como producto y que cantidad esta dispersa en la capa límite superficial del electrodo es la concentración del electrolito en suspensión.

2) Migración: es el mecanismo de movimiento de las especies intercambiadas por el potencial aplicado y por donde pasa el intercambio del electrolito; la corriente de electrones pasa a través de un circuito externo, el balance de los iones que pasan en la solución por medio de los electrodos (los cationes por el cátodo y los aniones por un ánodo).

3) Convección: El movimiento de las especies por doble mecanismo de empuje. En la práctica usualmente la convección es inducida por agitación en la solución electrolítica o por los flujos que están dentro del reactor, con electrodos en movimiento. Hay varias formas que puede presentar la convección forzada, esto predomina normalmente en el transporte de masa y es predominante los diferentes fenómenos inducidos. La cuantificación del flujo del fluido es basada en las ecuaciones de estado en continuidad esto es un punto en el espacio, carga, masa, momentum y capa límite (es manejado el fluido por fuerzas no viscosas) este conserva su energía.

1.12. ECUACIONES QUE GOBIERNAN A LOS REACTORES

1.12.1. DEFINICION DE VELOCIDAD DE REACCION

La cinética química y los reactores son el corazón de las plantas químicas, por lo tanto debe conocerse la cinética química con los diferentes tipos de reactores esto distingue a la Ingeniería Química, de otras ingenierías. La selección del sistema de reacción esta en base a la operación y la eficiencia del sistema esto es reflejado en el gasto económico de la planta. Al realizar un balance en moles que hay en el sistema de las especies químicas, tienen estas un número de moléculas con una composición química específica según sea el componente de la composición química es detectado por el número de moléculas que tiene una de las especies en una molécula elemental en donde esta unida por medio de enlaces. La velocidad de la reacción es definido como el grado de aparición (desaparición) de cierta especie química, estudiada por unidad de tiempo, transcurrido en el sistema ($\text{mol}/\text{dm}^3 \cdot \text{s}$). La definición matemática de la velocidad de reacción, en experimentos realizados en tipo batch en equipo de vidrio cerrado y rígido; en consecuencia una reacción total con un volumen constante. Los reactantes son mezclados en un tiempo igual a cero, y la concentración de un reactante es C_A , de acuerdo a diferentes tiempos. La velocidad de reacción es determinada graficando C_A en función del tiempo. Por lo tanto r_A , es la velocidad de formación de A por unidad de volumen (por ejemplo $\text{mol}/\text{s} \cdot \text{dm}^3$). Los investigadores definieron y reportaron la velocidad de reacción como:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

(1.33)

Entonces la velocidad de reacción es igual a la concentración del reactante C_A , con respecto al tiempo la definición es muy conveniente en la ecuación (1.34), esta no es una definición de la velocidad de reacción química. Esto es simplemente la velocidad de formación de las especies j por unidad de volumen. Si el número de moles de las especies j generadas por unidad de volumen en relación con el tiempo La ecuación de velocidad r_A esta en función de las propiedades del material reactante (por ejemplo, concentración de las especies [actividad], temperatura, presión, algún tipo de catalizador, este es independiente del tipo de sistema (con un flujo batch o continuo), debido a los reactantes que entran. La velocidad de la reacción química es una cantidad intensiva esta depende de la temperatura y concentración. Esta ley de velocidad es esencialmente una ecuación algebraica están dentro de esta, los términos de concentración, por ejemplo:



Esta es una función lineal de la concentración:

$$\gamma_A = kC_A$$

(1.35)

Si por otra parte son tomados algebraicamente como función de la concentración es:

$$\gamma_A = kC_A^2$$

(1.36)

O bien:

$$\gamma_A = \frac{kC_A}{1+k_2C_A}$$

(1.37)

Para una reacción dada, la dependencia de la concentración, especifica que la ley muestra (es decir ($-r_A = kC_A$ o $-r_A = kC_A^2$) se debe determinar por observación experimental. La ecuación (1.35 y 1.36) dice que la velocidad de desaparición de A es igual a una constante de velocidad k multiplicada por el cuadrado de la concentración de A. Por, convección r_A es la velocidad de formación de A; por lo tanto $-r_A$ es la velocidad de desaparición de A.

1.12.2 ECUACION GENERAL DEL BALANCE EN MOLES

Para realizar un balance en moles en cualquier sistema, primero hay que especificar las fronteras del sistema. Llamaremos volumen del sistema al volumen de control encerrado por dichas fronteras. Realizando un balance de moles de la especie j en un volumen del sistema. Donde la especie j representa la especie química que nos interesa. El balance de moles de la especie j en cualquier instante t da la siguiente ecuación:

$$(\text{Acumulo}) = (\text{Entro}) + (\text{Genero}) - (\text{Salió}) \quad (1.38)$$

Si todas las variables del sistema (por ejemplo, temperatura, actividad catalítica, concentración de la especie química) son esencialmente uniformes dentro de todo el volumen del sistema, la velocidad de generación de la especie j, será solo el producto del volumen de reacción, V, por la velocidad de formación de la especie j, representa la especie química ver figura 10:

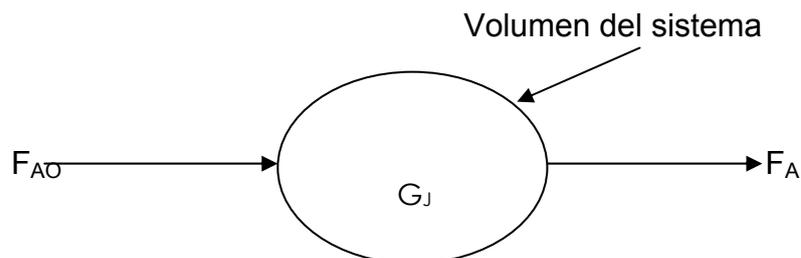


Figura 10 balance en el volumen del sistema.

$$G_j = r_j V$$

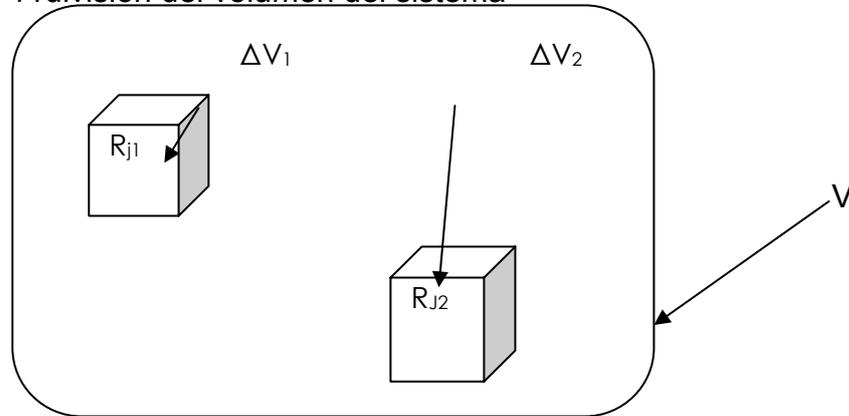
(1.39)

Supongamos ahora que la velocidad de formación de la especie j para la reacción varía con la posición en el volumen del sistema; es decir, tiene valor r_{j1} en el lugar 1, que está rodeado por el volumen pequeño, ΔV_1 dentro del cual la velocidad es uniforme. De manera similar, la velocidad de reacción tiene un valor r_{j2} en el lugar 2 y un volumen asociado ΔV . La velocidad de generación ΔG_{j1} , en términos de r_{j1} y el subvolumen ΔV_1 , es

$$\Delta G_{j1} = \Delta V_1 r_{j1}$$

(1.40)

Figura 11 división del volumen del sistema



Podemos escribir expresiones similares para ΔG_{j2} y los demás subvolúmenes del sistema ΔV_i . La velocidad total de generación dentro del volumen en el sistema es la suma de todas las velocidades de generación en cada uno de los subvolúmenes. Si el volumen total del sistema se divide en M subvolúmenes, la velocidad total de generación es

$$G_j = \sum_{i=1}^M \Delta G_{ji} = \sum_{i=1}^M r_{ji} \Delta V_i$$

(1.41)

Si tomamos límites apropiados (es decir, sean $M \rightarrow \infty$ y $\Delta V \rightarrow 0$) y usando la definición de integral, podremos reescribir la ecuación anterior de forma:

$$G_j = \int_V r_j dV$$

(1.42)

Esta ecuación dice que r_j es una función indirecta de la posición, puesto que las propiedades de los materiales reaccionan (por ejemplo, concentración, temperatura) pueden tener diferentes valores en diferentes puntos del reactor. Ahora sustituimos G_j de la ecuación (1.39):

$$F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt}$$

(1.43)

Por su forma integral, para obtener de esta manera la ecuación general en el balance de moles para cualquier especie química j que esta entrando y saliendo del reactor en y/o acumulándose dentro de cualquier volumen del sistema V .

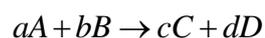
$$F_{j0} - F_j + \int_V r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

(1.44)

A partir del reactor de esta ecuación general de balance de moles podemos desarrollar las ecuaciones de diseño para los diversos tipos de reactores industriales: por lotes, semilotes y de flujo continuo. Si evaluamos esas ecuaciones podremos determinar el tiempo (por lotes) o el volumen del reactor (flujo continuo) que se necesita para convertir una cantidad dada de reactivos en productos.

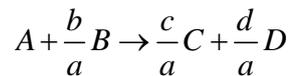
DEFINICION DE CONVERSION

Para definir la conversión, escogeremos uno de los reactivos como base de cálculo y luego relacionamos con esta base las demás especies que intervienen en la reacción. En general lo mejor es seleccionar el reactivo limitante como base de cálculo. Desarrollaremos las relaciones estequiométricas y las ecuaciones de diseño considerando la reacción general:



(1.45)

Las letras mayúsculas representan especies químicas, y las minúsculas, coeficientes estequiométricos. Si tomamos la especie A como base de cálculo, dividimos la expresión de la reacción entre el coeficiente estequiométrico de la especie A , para acomodar la expresión de la reacción en la forma:



(1.46)

Y expresar todas las cantidades “por mol de A”.

Ahora hacemos preguntas del tipo “¿Cómo podemos cuantificar el grado de avance de una reacción [por ejemplo (1.46)]?” O “¿Cuántos moles de C se forman por cada mol de A consumido?”. Una forma útil de contestar tales preguntas consiste en definir un parámetro llamado conversión. La conversión X_A es el número de moles de A que han reaccionado por mol de A alimentado al sistema:

$$X_A = \frac{\text{moles de A que reaccionaron}}{\text{moles de A alimentados}}$$

(1.47)

Puesto que estamos definiendo la conversión en relación con nuestra base de cálculo [A en la ecuación (1.47)], eliminaremos el subíndice A para tener una notación más concisa, de modo que $X = X_A$.

1.12.3 .REACTOR BATCH QUIMICO SIMPLE.

Un reactor por lotes no tiene flujo de entrada de reactivos ni flujo de salida de productos mientras la reacción se esta efectuando: $F_{j0} = F_j = 0$. El balance general de moles de la especie j es entonces:

$$\frac{dN_j}{dt} = \int r_j dV$$

(1.48)

Si la mezcla de reacción es perfectamente homogénea, de modo que no hay variación en la rapidez de reacción en todo el volumen del reactor, podemos sacar de la integral y escribir el balance en la forma:

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j V$$

(1.49)

En casi todos los reactores, cuando mas tiempo permanezca un reactivo en el reactor habrá de convertirse más producto hasta llegar al equilibrio o el reactivo sea agotado.

Reactor Batch Electroquímico Simple.

Considerando un volumen constante del electrolito V_r , con un tiempo de residencia. La concentración inicial del reactante decae de C_0 de acuerdo a C_t en un determinado tiempo. La concentración es uniforme en el espacio determinado ver figura 15. Debe considerarse una reacción de primer orden cinético con respecto al reactante; la velocidad de intercambio de la concentración del reactante es:

$$\dots \frac{dC_t}{dt} = -kdt \quad (1.50)$$

En el balance de masa del reactor esta relación puede escribirse, conforme decrece la velocidad en la concentración, en términos de la corriente del reactor por La Ley de Faraday en electrólisis:

$$-\frac{dC_t}{dt} = \frac{i_{(t)}}{(nFV_r)} \quad (1.51)$$

Donde $i_{(t)}$ es la corriente instantánea en determinado tiempo. El control de transporte de masa es bajo y por definición el coeficiente del transporte de masa es:

$$i_{(t)} = i_L = KlAnFc_{(t)} \quad (1.52)$$

Sustituyendo $i_{(t)}$. La ecuación 1.51 dentro de 1.52:

$$-\frac{dC_{(t)}}{dt} = \frac{k_L A c_{(t)}}{V_R} \quad (1.53)$$

Comparando la ecuación 1.53 y 1.50 en esta aparece la constante de velocidad es manejada en 1.50 como:

$$K = \frac{K_L A}{V_R} \quad (1.54)$$

Integrando la ecuación 1.53 se obtiene:

$$C_{(t)} = C_o \exp\left(-\frac{K_L A}{V_R} t\right) \quad (1.55)$$

Esta describe la concentración del reactante es función del tiempo, esto demuestra que la velocidad decae, esto mejora el aumento de K_L esto maneja el A (área del reactor) y el volumen del electrolito en el reactor. La velocidad se maneja $\frac{A}{V_R} esA_S^{INT}$ y esto es:

$$C_{(t)} = C_o \exp^{(K_L A_S^{INT} t)} \quad (1.56)$$

La fracción de conversión en un reactor batch simple es manejada por la ecuación de estado:

$$X_A = 1 - \left(\frac{C_A}{C_o}\right) = 1 - \exp^{(K_L A_S^{INT} t)} \quad (1.57)$$

La operación del reactor batch es en estado estacionario y debe manejarse en operación normal; la concentración de reactantes (y productos), depende del tiempo. En el reactor batch simple deben cuidarse las variables muy estrictamente, por ejemplo el tipo de electrolito disperso en la solución, esto de acuerdo al producto cuando el proceso es continuo para prevenir la disolución, por bloqueo en el reactor (esto es causado por la alta presión o problemas de mezclado por movimiento), el interelectrodo es corto y/o hay erosión del electrodo.

1.12.4 REACTOR DE FLUJO CONTINUO QUIMICO

Un tipo de reactor de uso común en procesos industriales es un tanque con agitación que opera continuamente, que se conoce como reactor de tanque con agitación continua (CSTR, continuos- stirred tank reactor) o reactor de retro mezcla. El CSTR normalmente se opera en estado estacionario y de modo que este muy bien mezclado. Como resultado de esto ultimo, el CSTR generalmente se modela si variaciones espaciales en la concentración, temperatura o velocidad de reacción en todos los puntos del recipiente. Puesto que la temperatura y la concentración en el flujo de salida se modelan como iguales a las que imperan en el interior del reactor. En los sistemas en los que el mezclado se aleja mucho de lo ideal, el modelo bien mezclado no es apropiado y hay que recurrir a otras técnicas de modelado, como distribuciones de tiempo de residencia, para obtener resultados significativos.

Reactivos

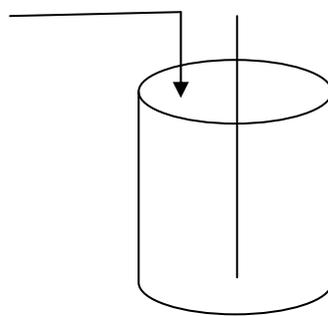




Figura 12 Reactor continuo con agitación.

Si aplicamos la ecuación general del balance de moles:

$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

(1.58)

A un CSTR que se opera en estado estacionario (es decir, las condiciones no cambian con el tiempo) :

$$\frac{dN_j}{dt} = 0$$

(1.59)

En el que no hay variaciones espaciales en la velocidad de reacción :

$$\int^V r_j dV = Vr_j$$

(1.60)

La ecuación adopta la forma conocida llamada ecuación de diseño para un CSTR:

$$V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j}$$

(1.61)

La ecuación de diseño del CSTR da el volumen de reactor necesario para reducir la velocidad de flujo de entrada de la especie j , F_{j0} , a la velocidad de flujo de salida F_j . Cabe señalar que el CSTR es modelado de modo tal que las condiciones en el flujo de salida (por ejemplo, concentración, temperatura) son idénticas a las que imperan en el tanque. La velocidad de flujo F_j no es más que el producto de la concentración de la especie j y la velocidad de flujo volumétrico v .

$$F_j = C_j v$$

(1.62)

La velocidad de flujo molar F_j (mol/seg) es el producto de la concentración entrante, C_j (mol/dm³) y v es la velocidad de flujo volumétrico (dm³/s). Normalmente la conversión aumenta con el tiempo que los reactivos permanecen en el reactor. En el caso de los sistemas de flujo continuo este tiempo por lo regular es incrementada por el volumen del reactor

REACTOR CON ELECTRODO CILINDRICO ROTANTE.

La consideración principal del balance de materia en el reactor con electrodo cilíndrico rotante es un reactor de tanque agitado continuo, donde la turbulencia es provocada por el electrodo cilíndrico rotante.

Según su forma de operación como simple reactor intermitente (Batch) ver figura 17. El diseño de la ecuación de primer orden tomando en cuenta la concentración C_A y la concentración con respecto al tiempo C_o quedando expresado como.

$$\frac{C_o}{C_A} = \exp(-kt) \quad (1.63)$$

La constante de velocidad k para una reacción de primer orden (s^{-1}) es expresada como:

$$k = \frac{K_L A}{V} \quad (1.64)$$

Por lo tanto la ecuación 1.63 puede expresarse como sigue:

$$\frac{C_o}{C_A} = \exp\left(-\frac{K_L A t}{V}\right) \quad (1.65)$$

La ecuación (1.64) puede expresarse como una ecuación de una línea recta:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_A}\right) = -kt \quad (1.66)$$

Donde al graficar t contra $\ln\left(\frac{C_o}{C_A}\right)$, se encuentra que la pendiente es k . y se conoce K_L al despejarla de ecuación (1.65):

$$\frac{C_{SAL}}{C_{ENT}} = \frac{1}{(1 + k\tau)} \quad (1.67)$$

Sustituyendo el tiempo de residencia junto con la constante de rapidez y despejando el coeficiente de transporte de masa:

$$K_L = \frac{C_{SAL}}{C_{ENT}} Q$$

(1.68)

Donde Q es el flujo volumétrico, de esta manera la concentración de entrada y salida puede cuantificarse.

A un flujo volumétrico determinado se conoce el coeficiente de transporte de masa con la consideración de un reactor ideal. Pero debemos considerar el caso general de un reactor electrolítico CSTR, con una velocidad de flujo volumétrico estable Q, que pasa dentro del reactor electrolítico. Con una concentración inicial de reactantes C_A es reducido a C_o en la salida. Por lo que C_A y C_o con un tiempo independiente en el caso de ser un reactor en estado estacionario. El balance para el reactor (en base molar) es manejado por Ley de Faraday:

Masa de entrada – Masa de salida = Masa removida por electrolisis.

$$QC_A - QC_o = \frac{i}{nFQ}$$

1.69)

Este tipo de reactores manejan la concentración de salida. De una manera que la incidencia del reactor es uniforme y la concentración dentro del mismo es igual. Esto es causa por el manejo adecuado de mezclado. El límite de la densidad de corriente junto con el transporte de masa es acompañado con el tiempo y la invariación espacial va relacionada con:

$$iL = K_L nFC_o$$

(1.70)

El balance de masa del reactor es manejado por la ecuación (1.69) y simplificando con la ecuación (1.70) queda como:

$$\Delta c = C_A - C_o = \frac{K_L A}{Q} C_o$$

(1.71)

Esta relaciona la concentración del reactor manejando K_L , el transporte de masa, A área, Q flujo volumétrico, C_A y C_o la concentración inicial y final respectivamente. La ecuación (1.71) puede adaptarse en la fracción de conversión:

.....

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_0} = 1 - \left[\frac{1}{1 + \frac{K_L A}{Q}} \right]$$

(1.72)

En la ecuación anterior tiene gran importancia por la maximización de K_L y A en el manejo de una alta conversión. El límite de corriente relaciona la concentración con la consideración de las ecuaciones (1.70) y (1.71) queda como:

$$iL = nFQC_A \left[\frac{1}{1 + \frac{K_L A}{Q}} \right]$$

(1.73)

Si las condiciones de agitación son lo suficientemente buenas en el reactor electrolítico CSTR, la valoración de la K_L es mayor e independiente de Q para poder manejar los procesos simples. Esto es de acuerdo a una situación aproximada cuando el electrodo es cilíndrico rotante en un flujo turbulento. En la práctica, la fracción de la conversión en el reactor electrolítico CSTR es útil el límite de corriente por ejemplo: la velocidad de flujo es reducida esto es manejado de una manera sensible, con una alta conversión y la K_L , es muy reducida, hay una adversidad, con el calentamiento del electrodo o hay una acumulación por taponamiento.

1.12.5. REACTOR TUBULAR QUIMICO.

Además de los reactores CSTR y por lotes, otro tipo de reactor de uso común en la industria es el reactor tubular, que consiste en tubo cilíndrico y normalmente opera es estado estacionario, igual que el CSTR. Hay que considerar el sistema en que el flujo es altamente turbulento y el campo de flujo a modelar es taponado. Es decir, no hay una variación radial en la concentración, siendo un reactor de flujo taponado (PFR. plug-flow reactor). Por lo tanto los reactivos se consumen continuamente a medida que fluyen a lo largo del reactor. Al modelar el reactor tubular, la concentración varía continuamente en la dirección axial a todo lo largo del reactor. Por consiguiente, la velocidad de reacción, que es función de la concentración para todas las reacciones con excepción de las orden cero, también varía axialmente. La ecuación general del balance de moles es por la ecuación siguiente:

$$F_{j0} - F_j + \int r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

(1.74)

Para obtener la ecuación de diseño del PFR dividiremos (conceptualmente) el reactor en varios subvolúmenes de modo que dentro de cada subvolumen ΔV la velocidad de reacción puede considerarse espacialmente uniforme. (ver figura 13) Ahora dirigimos nuestra atención al subvolumen situado a una distancia y de la entrada del reactor. Representaremos con $F_j(y)$ la velocidad de flujo molar de la especie j hacia el volumen ΔV en y y con $F_j(y + \Delta y)$, el flujo molar de la especie j desde el volumen que esta en $(y + \Delta y)$. En un subvolumen espacialmente uniforme ΔV ,

$$\int_{\Delta V} r_j dV = r_j \Delta V$$

(1.75)

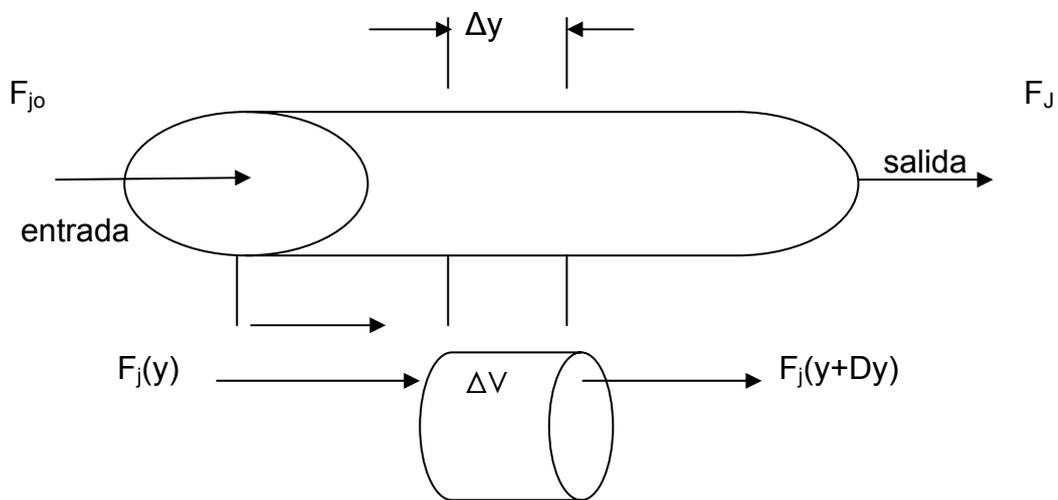


Figura 13 reactor tubular

Para un reactor tubular operado en estado estacionario

$$\frac{dN_j}{dt} = 0$$

(1.76)

La ecuación (1.74) se convierte en:

$$F_j(y) - F_j(y + \Delta y) + r_j \Delta V = 0$$

(1.77)

En esta expresión es una función indirecta de y . Es decir, r_j es una función de la concentración del reactivo, que es función de la posición y a lo largo del reactor. El volumen ΔV es el producto de área de sección transversal del reactor, A , y la longitud del reactor Δy :

$$\Delta V = A\Delta y$$

(1.78)

Ahora sustituimos en la ecuación (1.77) y dividimos entre Δy para obtener:

$$-\left[\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}\right] = Ar_j$$

(1.79)

El término entre corchete aparece la definición en la derivada:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}\right] = \frac{df}{dx}$$

(1.80)

Si tomamos el límite en el Δy se acerca a cero, obtenemos:

$$-\frac{dF_j}{dy} = -Ar_j$$

(1.81)

O, si dividimos entre -1, tenemos:

$$\frac{dF_j}{dy} = Ar_j$$

(1.82)

Por lo común, es mas conveniente tener el volumen del reactor V como variable independiente, en lugar de la longitud del reactor y . Por tanto, cambiando variables usando la relación $dV = A dy$ para obtener una forma de la ecuación de diseño para un reactor tubular:

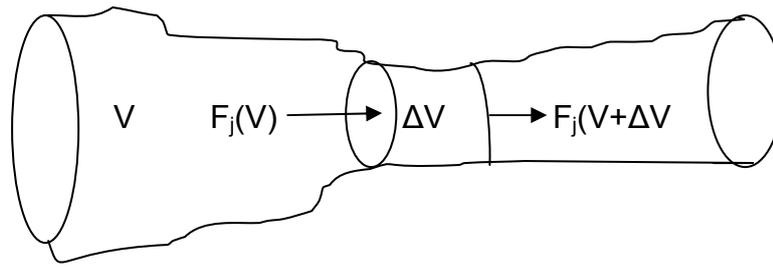
$$\frac{dF_j}{dV} = r_j$$

(1.83)

También cabe señalar que en el caso de un reactor el área de la sección transversal varía a lo largo del reactor la ecuación de diseño no cambia. Esta ecuación se puede generalizar para el reactor (ver figura 14). Similar a la ecuación presentada, utilizando la coordenada lineal y . Después de pasar por el volumen V la especie j ingresa en el subvolumen ΔV en el volumen V con una velocidad de flujo molar $F_j(V)$. La especie j sale del subvolumen ΔV en el volumen $(V + \Delta V)$ con una velocidad de flujo molar $F_j(V + \Delta V)$. Igual que antes, escogemos ΔV lo bastante pequeño como para que no haya variación espacial de la velocidad de reacción dentro del subvolumen:

Figura 14 área de la sección transversal.

a



$$G_j \int_0^{\Delta V} r_j dV = r_j \Delta V$$

(1.84)

Después de tomar en cuenta la condición de estado estacionario en la ecuación (1.74). La combinamos con la ecuación (1.84) para obtener:

$$F_j(V) - F_j(V + \Delta V) + r_j \Delta V = 0$$

(1.85)

Un reacomodo nos da:

$$\frac{F_j(V + \Delta V) - F_j(V)}{\Delta V} = r_j$$

(1.86)

Y si tomamos el límite cuando $\Delta V \rightarrow 0$ volvemos a obtener la ecuación (1.83):

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j$$

(1.87)

Por lo tanto vemos que la ecuación (1.87) aplica igualmente bien al modelo de reactores tubulares con área de sección transversal variable y constante. La conclusión de aplicar la ecuación de diseño es importante: El grado de reacción que se alcanza en un reactor tubular no depende de su forma, solo del volumen total.

REACTOR ELECTROQUIMICO TUBULAR.

Considerando un electrodo poroso con una longitud L donde pasa un flujo y el área seccional por donde cruza A (cm^2) inmerso con una velocidad de flujo v (cm^3/sec) ver figura 16. La velocidad de flujo U (cm/sec) esto es:

$$U = \frac{V}{A} \quad (1.88)$$

Con una reacción de primer grado, en una corriente total, i (A) es asumida una eficiencia del 100%. Si la conversión es total pasando por el electrodo es i/nF (mol/sec) o i/nFv (mol/cm^3). Con $R=1$, 100% de conversión:

$$C_A = C_o(1 - X_A) \quad (1.89)$$

$$C_{A_1} = C_o X_A \quad (1.90)$$

$$C_A = C_o - \frac{i}{nFv} \quad (1.91)$$

$$X_A = C_o \frac{i}{nFv} = 1 - \frac{C_A}{C_o} \quad (1.92)$$

Esta expresión depende de la corriente con la velocidad de flujo y los parámetros del electrodo. El área interna total del electrodo, esto es por la sumatoria de los espacios, que son áreas de todos los poros en (cm^2) y el volumen total del electrodo es LA (cm^3). Los electrodos porosos con frecuencia caracterizados por su área específica como:

$$s(cm^{-1}) = \frac{(cm^2)}{LA(cm^3)}$$

(1.93)

La concentración decrece conforme aumenta la distancia, esto es a lo largo del electrodo ($x=0$) y la densidad de corriente varía localmente $J(x)$ (A/cm^2) conforme a x . La conversión neta del espesor en la capa dx es $J(x)sAdx/nF$ (mol/sec) esta controlada por la transferencia de masa, con las condiciones de límite de corriente:

$$J(x) = nFK_L C_o(x) \quad (1.94)$$

La variación de la concentración conforme a x .

$$-dC_o(x) \left(\frac{mol}{cm^3} \right) = \frac{j(x)sAdx}{nFv} \quad (1.95)$$

Combinando la ecuación 1.94 y 1.95 se obtiene:

$$-\frac{dC_o}{dx} = \frac{K_L C_o sA}{v} \quad (1.96)$$

$$\int_{C_A}^{C_o} \frac{dC_o}{C_o} = \frac{-K_L sA}{v} \int_0^x dx \quad (1.97)$$

$$C_A = C_o \exp\left(\frac{-K_L sA}{v} x\right) \quad (1.98)$$

$$j(x) = nFK_L C_o \exp\left(\frac{-K_L sA}{v} x\right) \quad (1.99)$$

La corriente total en el electrodo es.

$$i = \int_0^L j(x) sA dx = nFK_L C_o sA \int_0^L \exp\left(\frac{-K_L sA}{v} x\right) dx \quad (1.100)$$

$$i = nFC_o [1 - \exp\left(\frac{-K_L sA}{v} x\right)] \quad (1.101)$$

Si combinamos 1.92 con 1.51 la conversión es dada por:

$$X_A = 1 - \exp\left(\frac{K_L sAL}{v}\right) \quad (1.102)$$

El coeficiente de transferencia de masa K_L es función de velocidad de flujo U esto de acuerdo:

$$K_L = bU^\alpha \quad (1.103)$$

Donde b es un factor proporcional y α es una constante que es manejada con un valor de 0.3 a 0.5 para flujo laminar y aumenta hasta 1 con un flujo turbulento.

Si estos términos son sustituidos en la ecuación 1.98 nos da la forma:

$$i = nFAUC_o [1 - \exp(-b^{\alpha-1} sL)] \quad (1.104)$$

$$R = 1 - \exp(-b^{\alpha-1} sL) \quad (1.105)$$

Para la eficiencia de conversión aumenta R con una velocidad de flujo en disminución y el área específica es incrementada con la longitud del electrodo.

$$C_A = C_o \exp\left(\frac{-K_L sAL}{v}\right) \quad (1.106)$$

La densidad de corriente $j(x)$ es alta en la parte frontal del electrodo y decrece exponencialmente conforme a x . Estas ecuaciones son muy parecidas a las utilizadas en la electrólisis batch pero fija. Si el total de la superficie frontal, el área cerrada de los poros es a_p , con la porosidad ε es definido.

$$\varepsilon = \frac{a_p}{A} \quad (1.107)$$

La velocidad de flujo lineal, con U , esta se incrementa pasando por en medio del electrodo con una velocidad W :

$$W = \frac{U}{\varepsilon} = \frac{V}{A\varepsilon} = \frac{V}{a_p} \quad (1.108)$$

A un volumen el elemento de la solución es movido a una velocidad descendientemente en el poro y si el electrodo es completo en un tiempo $t=0$ con una distancia x recorrida en un determinado tiempo, es manejado como.

$$x = Wt = \frac{Ut}{\varepsilon} \quad (1.109)$$

Si estas ecuaciones permiten la formulación en términos del tiempo podemos sustituir 1.109 en 1.98:

$$C_A(t) = C_o \exp\left(-\frac{K_L s}{\varepsilon} t\right) \quad (1.110)$$

Esta ecuación toma la forma de electrolisis Batch con el $t=0$, (la ecuación es $C_A(t) = C_A(0) \exp(-pt)$), con $\frac{K_L s}{\varepsilon} = p$ (comparado con $p = K_L A/V$). Esto es el factor del reactor se incrementa con la velocidad de transferencia de masa aumentando con un área mayor específica y disminuye la porosidad El espacio de los poros del electrodo requieren del manejo de la conversión X_A se obtiene por 1.102:

$$L = -\frac{v}{K_L s A} \ln(1 - X_A) \quad (1.111)$$

El tiempo en que transita por el electrodo, la solución τ , (esto es el tiempo de residencia) con las ecuaciones 1.109 y 1.111 es manejado como:

$$\tau = \frac{L\varepsilon}{U} = p^{-1} \ln(1 - X_A) \quad (1.112)$$

Una simplificación alternativa conveniente de la eficiencia de la electrolisis en el poro del electrodo, es considerar un tiempo t'' , esto de acuerdo al radio central del poro r con una difusión continua:

$$t'' = \frac{r^2}{2D_o} \quad (1.113)$$

El tiempo requerido para que sea atravesado el electrodo por un poro reducido con una longitud L es manejado por. (Véase 1.108 y 1.109)

$$t = \frac{La_p}{v} \quad (1.114)$$

Si el tiempo es mayor que la ecuación de t'' con una conversión alta ($X_A = 1$) este es el máximo. Las ecuaciones 1.113 y 1.114, van conforme a la velocidad de flujo esta requiere una alta conversión por lo debe satisfacerse la expresión:

$$v \leq \frac{2a_p LD_o}{r^2} \quad (1.115)$$

Por ejemplo, un electrodo de acero poroso con un área $A=0.2 \text{ cm}^2$, $\varepsilon = 0.5$, $L=50 \text{ } \mu\text{m}$, $r=2.5 \text{ } \mu\text{m}$, $D_o=5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $a_p = \varepsilon A = 0.1 \text{ Ccm}^2$, la velocidad de flujo máximo cuando $X_A=1$ es $0.1 \text{ cm}^3/\text{sec}$, por lo tanto el tiempo de residencia en el electrodo es de 0.5 msec .

Es la manera más sencilla de manejarse, en tanto las condiciones del corriente límite, tiene gran importancia por lo que:

- a) La resistividad del electrodo según sea el tipo de material.
- b) Esta relacionada la transferencia con el límite de la cinética del electrón.
- c) Una corriente que sea eficiente, debe aproximarse a la unidad, de acuerdo a las condiciones generales del flujo eficiente electrolítico.

Si es tratado el tema por ecuaciones hidrodinámicas son muy complicadas de plantear y resolver por lo tanto son resueltas estas ecuaciones requieren solución numérica. El flujo del reactor con $X_A=1$, es conveniente en el análisis continuo del líquido caliente que la corriente es directamente proporcional a la concentración de la sustancia que esta dentro del sistema electroquímico, véase la ecuación (1.92) $C_{O(ENT)} = i/nFV$. En la actualidad el método analítico absoluto utilizado en forma continua es el análisis colorimétrico y este no requiere de calibración, con el conocimiento de los parámetros de transferencia de masa, área del electrodo, etc. El método basado en cromatografía de elución, por ejemplo el metal contenido en iones es introducido dentro de los flujos de vapor de la solución electrolítica por lo que el potencial se mantiene constante en el electrodo de trabajo poroso. Para el depósito del metal en ion

en una columna es el resultado del tiempo-corriente (véase ecuación 1.110, el depósito va de acuerdo a las condiciones límite de corriente), en una aplicación practica la determinación del ion metálico puede cuantificarse. Los métodos de cromatografía electrolítica, van dependiendo del gradiente de potencial que debe mantenerse a lo largo del electrodo de trabajo, con el tipo de porosidad, es muy viable.

Figura 15 Reactor electroquímico batch.

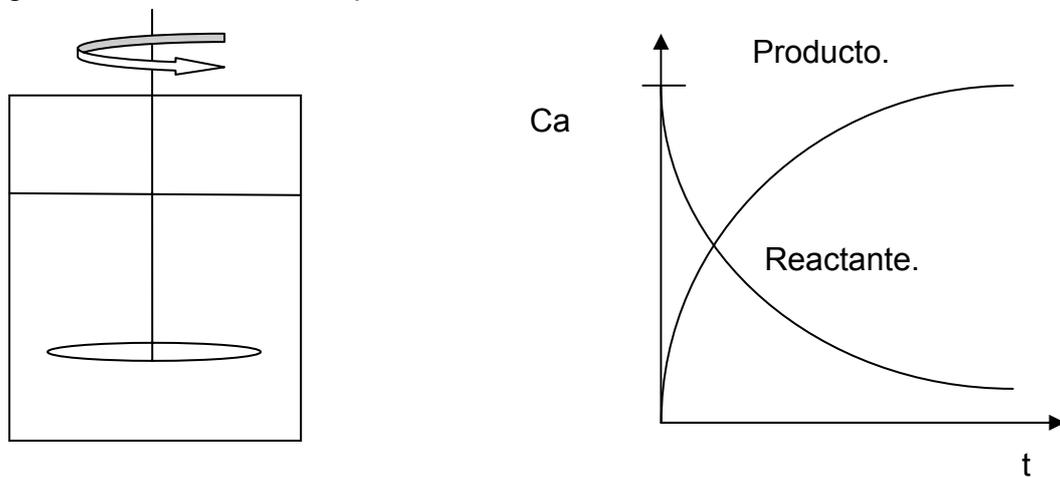


Figura 16 Reactor electroquímico tubular.

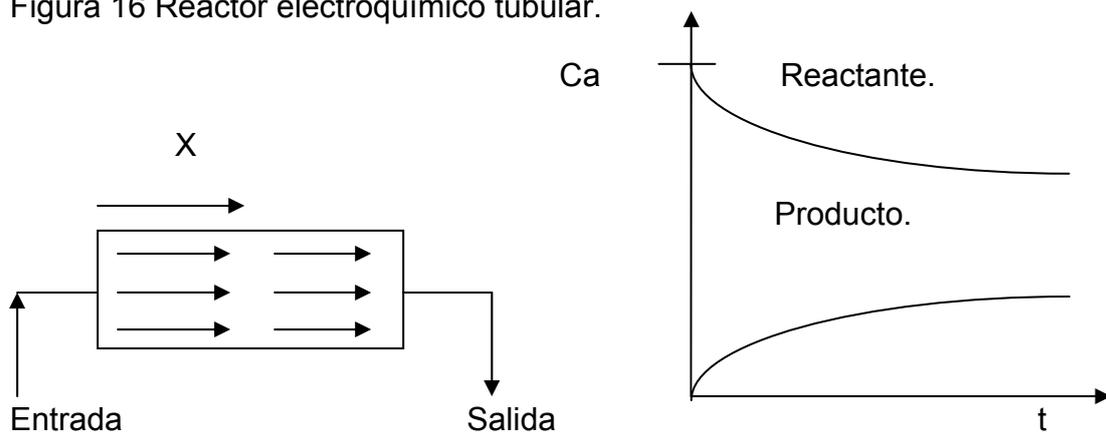
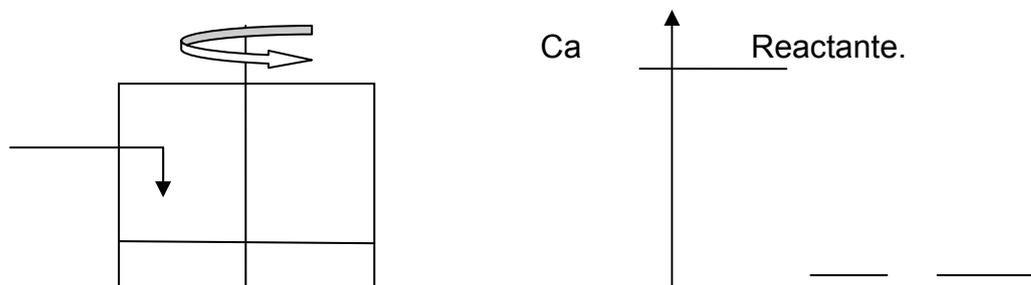


Figura 17 Reactor electroquímico CSTR.



Entrada

Reactante

Producto.

Salida

t

CAPITULO 2

ANALISIS DIMENSIONAL

2.1. INTRODUCCION:

La experiencia ha demostrado que hay cuatro modos básicos en describir cualquier cantidad física, que son: el espacio ocupado, la materia que contiene, el tiempo persiste en el instante y la temperatura en ese momento. Todas las descripciones de la materia, relacionadas y eventos son combinados de esas cuatro descripciones básicas. Todas las medidas, en último término, se reducen a la medición de la longitud, masa, tiempo y temperatura. Toda cantidad física, sin importar su complejidad es expresada como combinación algebraica de esas cuatro cantidades básicas. Por ejemplo, la velocidad se mide como una longitud entre tiempo. De este modo, la longitud, el tiempo, la temperatura, y la masa tienen una importancia que trasciende por mucho ser la base de un sistema de unidades. Estas cantidades especifican las cuatro dimensiones primarias. Usando abreviaturas [L], [Θ], [T] y [M] para ellas. La dimensión es una cantidad física es la combinación algebraica de [L], [Θ], [T] y [M], a partir de las cuales se forma la cantidad. La velocidad es un ejemplo.

Una velocidad es una longitud por unidad de tiempo. Por lo tanto, la dimensión de v es:

$$[V]= [L/T] \text{ o bien } [LT^{-1}] \quad (2.116)$$

No confundir la dimensión de una cantidad con las unidades en las cuales se mide. Una velocidad es representada en unidades de metro por segundo, millas por hora, o, si es necesario, años luz por siglo. Todas estas elecciones son consistentes con la dimensión $[LT^{-1}]$. En lo que sigue, los paréntesis rectangulares, como los de arriba, indicaran las dimensiones. Cualquier cantidad física tiene dimensiones que son combinaciones algebraicas $[L^a t^b T^c M^d]$ de las dimensiones primarias. En lo anterior los índices a, b, c, d indican el orden (o potencia) de la dimensión. Así por ejemplo los exponentes a, b, c, d, son cero, esa combinación especial será adimensional. Los exponentes a, b, c, d pueden ser positivos, negativos, enteros fraccionarios. El estudio de las dimensiones de una ecuación se llama análisis dimensional y es un ejercicio importante con diversos usos en Ingeniería Química. Cualquier ecuación que relacione cantidades físicas debe tener dimensiones consistentes, es decir, las dimensiones de un lado de la ecuación debe ser las mismas que las del otro lado. Esto constituye una valiosa comprobación de cualquier cálculo. También, el análisis dimensional pone al descubierto las leyes de escalamiento, que describen como cambiar una cantidad en un determinado proceso es necesario cambiar otras. Cuando hay algún motivo para creer que solo determinados parámetros pueden aparecer en un proceso, el escalamiento puede darnos perspectivas potentes de la situación.

BOSQUEJO HISTORICO:

El resultado del análisis dimensional es la conclusión de un conjunto de números dimensionales esto es descrito por el proceso físico y las condiciones del volumen de control con una estabilidad del proceso conforme al modelo y este es aplicado; en un método básico de escalamiento el análisis dimensional. Lord Raleigh tuvo por referencia consiente en estudiarlo, para su aplicación el análisis dimensional esto por similitud de estudio. Para tomar este tipo de referencia en un punto específico de la historia la inspección del análisis dimensional es comenzado primeramente con un modelo a escala, es realizado al mismo tiempo, luego que el concepto es verdadero en dimensiones sin embargo estas son desconocidas. Si es deseable obtener información a través de la escala completa del proceso primero se deben tomar modelos adecuados de acuerdo a los existentes por siglos Leonardo Da Vinci escribió: Opino que los pequeños modelos son aplicables, esto no es una disposición de verificación, los efectos son prolongados; y esto fue declarado para demostrar que esta es una conclusión falsa.

Galileo Galilei mas tarde investigó, la fuerza mecánica en partes de máquinas e Isaac Newton definió el concepto de la (Mecánica Similar). Bertrand formulo estas reglas sin equivocacion en 1847 y expresada en la Ley General de Newton es contrariamente similar, esta debe satisfacer las cuatro magnitudes de longitud, tiempo fuerza y masa. Sin embargo, la técnica en desglosar no es similar en campo hasta que William Froude 1869/70 en la determinación del dragado en barcos utilizo modelos experimentales y en 1883 Osborne Reynolds publicó sus resultados basado en modelos experimentales en el flujo de líquidos a través de tuberías. Los trabajos básicos de L. Prantl, W.Nusselt, H. Grober y otros más. Nació la ciencia de los modelos, esto significa que el método es bien expresado en el famoso trabajo de L.H.Baekeland.

2.2. FUNDAMENTO DEL ANALISIS DIMENSIONAL

Las relaciones de cuantificación física son conjuntas: para el proceso del estudio físico en la obtención de relaciones cuantitativas es realizada con énfasis para poder cuantificar físicamente o estas no son de un tipo diferente Las diferentes cantidades físicas (longitudes, masas, tiempo, etc.), considera notaciones puras en cantidad. Por el método de medida, la cuantificación física en la otra forma en describir el objeto cualitativamente (como masa de 5 kg). Debe descubrirse que las condiciones permitidas en el aspecto físico deben ser medidas y el trato matemático del objeto es función a las relaciones conjuntas que son formuladas en el mismo.

Las principales preguntas primordiales en la teoría de dimensionalidades siguen un lenguaje formal usado en declaraciones físicas expresadas. Es basado en dos importantes postulados:

1) Cualquiera de las cantidades físicas del mismo tipo es comparada con otra, por los medios adecuados de medida y un número real positivo esto puede señalar una dualidad comparativa.

Si por ejemplo, la comparación de estas dos medidas (de valuación numérica), por lo tanto la comparación queda clara, con una variedad determinada de otras. La cuantificación básica (o primaria), son masa, longitud, tiempo esta es medida a través de una comparación estándar según corresponda a estas. Una vez que haya sido elegido el estándar básico arbitrariamente cada cantidad puede asociarse con un número positivo real llamado, este valor numérico con respecto a la unidad básica elegida:

$$Cantidad_{física} = valor_{numérico} \times unidad_{básica} .$$

2) Cada interrelación física puede representarse con las relaciones entre la cantidad física y/o implicada.

Por ejemplo, la aceleración puede describirse en el sistema de relaciones $R(F, m, a)$, los parámetros son F, fuerza específica requerida siendo impar con la aceleración con una masa (m). De acuerdo con la Segunda Ley de Newton, la relación queda como $F=ma$. Con los cálculos numéricos en la ecuación, es una comparación no posible para una valoración. Esto debido por elección arbitraria de unidades básicas y la cantidad de un valor físico, tiene un valor de comparación con lo expuesto en el postulado 1.

2.3. CONSISTENCIA DE UNIDADES SECUNDARIAS Y LA RELACION INVARIABLE FISICA.

Para las relaciones físicas siendo independientes (invariable), la elección del sistema de unidades requiere de dos reglas:

1) Todas las unidades secundarias deben ser consistentes con las unidades básicas.

2) Las relaciones deben ser dimensionalmente homogénea.

El primer requerimiento por medio del SI de unidades básicas (kg, m, s) la velocidad, por ejemplo puede expresarse en km/h pero también m/s. El segundo requerimiento es por medio de adicción en términos relacionados estas se conforma con su dimensión y cualquier función con argumento (sin, exp), deberán tener estas dimensiones.

2.4. SISTEMA DE DIMENSIONES

Definidas las leyes físicas de relaciones secundarias o cantidades derivadas (velocidad=longitud /tiempo) y unidades secundarias. Una mejor manera de asignar dimensiones es tomarlas del Sistema Internacional de Dimensiones, utilizado frecuentemente “Sistema Internacional de Dimensiones” SI (SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES), Tabla 5, prescrita en la Convección de Génova en 1954, es basado en siete cantidades, estas corresponden a unidades básicas, tabla 6 (c.f.ISO/DIS en Enero de 1972; “SI de unidades es recomendable utilizarlo con múltiplos de otras unidades”).

TABLA 5.SISTEMA DE UNIDADES DERIVADAS.

CANTIDAD FISICA	SI[$MLT\Theta$]	[$MLT\Theta H$]
Masa	M	
Longitud	L	
Tiempo	T	
Temperatura	Θ	
Calor disipado	L^3	H
Volumen	T^{-1}	
Velocidad angular	T^{-1}	
Velocidad	LT^{-1}	
Aceleración	LT^{-2}	
Viscosidad cinemática	L^2T^{-1}	
Densidad	ML^{-3}	
Momento de inercia	ML^2	
Tensión superficial	MT^{-2}	
Viscosidad dinámica	$ML^{-1}T^{-1}$	
Momentum	MLT^{-1}	
Fuerza	MLT^{-2}	
Presión	$ML^{-1}T^{-2}$	
Momentum angular	ML^2T	
Trabajo, torque	ML^2T^{-2}	
Energía	ML^2T^{-3}	
Efecto de joule	1	$ML^2T^{-2}H^{-1}$
Capacidad calorífica específica	$L^2T^{-2}\Theta^{-1}$	$M^{-1}\Theta^{-1}H$
Conductividad térmica	$MLT^{-3}\Theta^{-1}$	$L^{-1}T^{-1}\Theta^{-1}H$
Coefficiente de transferencia de calor	$MT^{-3}\Theta^{-1}$	$L^{-2}T^{-1}\Theta^{-1}H$
Constante de Stefan-Boltzmann	$MT^{-3}\Theta^{-4}$	$L^{-2}T^{-1}\Theta^{-4}$

TABLA 6 SISTEMA DE UNIDADES BASICAS.

CANTIDAD DE BASE	DIMENSION BASICA	UNIDAD BASICA
Longitud	L	m
Masa	M	kg
Tiempo	T	s
Temperatura termodinámica	Θ	K
Cantidad de sustancia	N	mol
Corriente eléctrica	I	A
Intensidad luminosa	J	cd

Si las dimensiones de homogeneidad en relaciones físicas y la invariabilidad esta representada, son siempre funcionales esta se conserva por la introducción de constantes dimensionales.

2.5. DESCRIPCION DE PROCESOS FISICOS CON NUMEROS ADIMENSIONALES.

La lista relevante del problema.

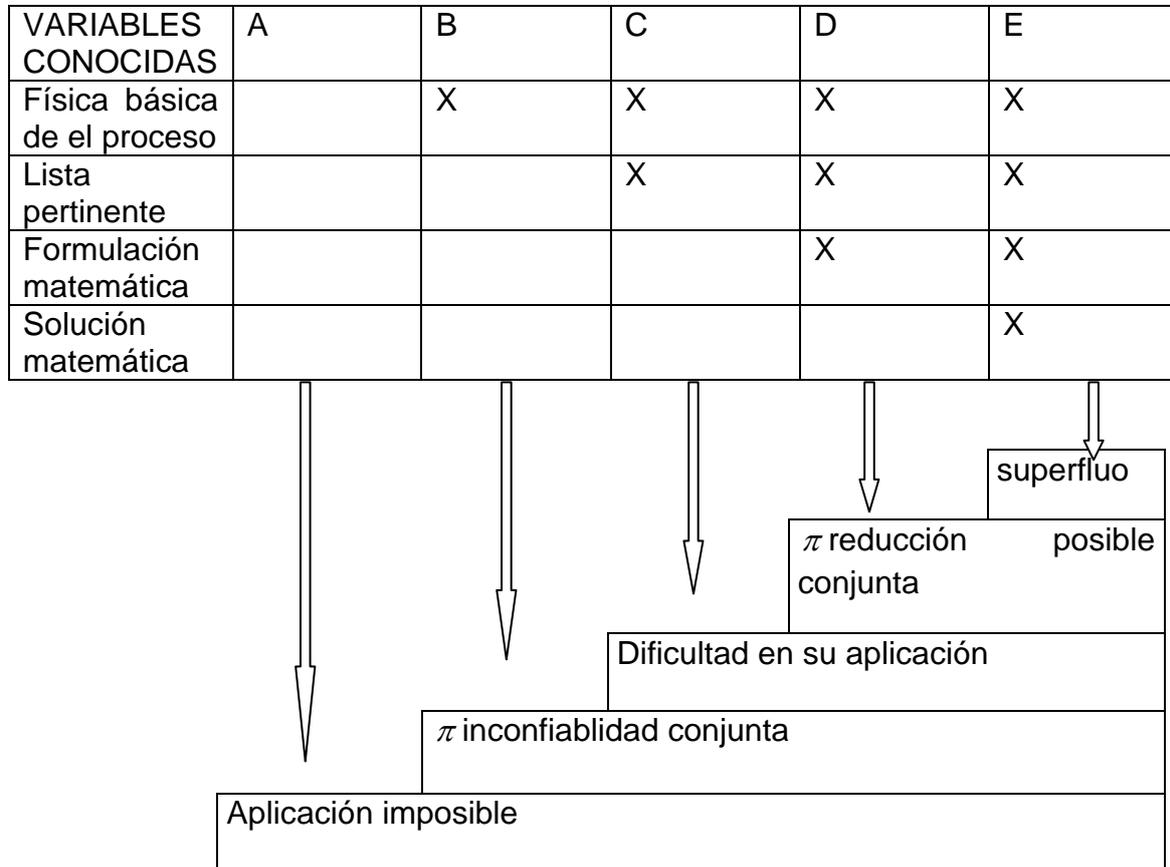
De la esencia (relevante), la cuantificación física (variables, parámetros), estos son descritos por la física o la interrelación tecnológica va conforme a las interrogantes del proceso estas pueden describirse de acuerdo a números dimensionales. Es conforme a los requerimientos y la valoración crítica con la que es examinado el proceso. Laghaar dentro de sus primeros puntos son mencionados los pasos de los parámetros del proceso, puedan obtenerse por “conocimiento filosófico” dentro de los procesos naturales.

La aplicación del análisis dimensional depende de la veracidad en el conocimiento de relaciones reales Pawlowski demuestra esto en cinco pasos fig. (18):

- 1) El fenómeno físico es básicamente desconocido
El análisis dimensional puede aplicarse.
- 2) Basta con conocer el fenómeno físico básicamente a través de una recopilación.
El resultado τ es muy inconfiable.
- 3) El problema es conocido con la descripción de las variables físicas importantes.
La aplicación del análisis dimensional es muy problemático.
- 4) El problema puede ser expresado en términos de una ecuación matemática.
Los conocimientos más próximos dentro de las relaciones τ son factibles y más fáciles en deducirlas con números dimensionales.

- 5) La solución matemática del problema existente.
 La aplicación del análisis dimensional es superfluo.

Fig.18 Conocimiento de relaciones en cinco pasos.



NOTA: La comodidad en la aplicación del análisis dimensional depende del grado de conocimiento útil dentro de cada problema en particular.

Esto obliga que en la manera del planteamiento de problemas vaya desde un punto de vista en términos del análisis dimensional utilizando las variables del problema, esto es conocido en el (caso 2). Con la aplicación oportuna del análisis dimensional con esto se obtiene el descubrimiento de variables que pueden ser olvidadas o en su caso excluidas. Las variables físicas relevantes comprenden solo cuando es neta (la única variable dependiente); esto de acuerdo a la función importante (ejemplo distribución del tiempo de residencia), o igual importancia (la temperatura), y la serie de parámetros que influyen. Estos parámetros están divididos en tres categorías:

- 1) Variables geométricas.
- 2) Parámetros materiales (propiedades físicas)
- 3) Variables relacionadas con el proceso

2.6. VARIABLES GEOMETRICAS.

Las variables geométricas como son longitud, curvatura de radio, ángulo, etc., estas definen la geometría del problema en una examinación ardua. En la utilización del análisis dimensional, esto sirve para entender lo suficiente que una de las características como la longitud está en un listado de relevancia importante. La longitud es una característica muy particular dentro de cada proceso es muy significativo de cada uno, esta definida en una, dos, o tres dimensiones. Ver figuras 19, 20 y 21. Esto va de acuerdo a cada pieza que entra como son aparatos, esto cambia por su hechura y el cambio geométrico (ejemplo. En un modelo debe existir de acuerdo a un sistema de escalamiento), al incluir la única característica de longitud dentro de una lista formada $\pi_{geom} = identico (= valoracionidentica)$, debemos recordar, que las relaciones π son piezas particularmente de cada aparato esto depende del funcionamiento de acuerdo al curso dentro de la π_{geom} . De acuerdo a la intención, esta es variada en las variables geométricas importantes conforme a la verificación deben incluirse en un listado. En el caso de tener un remanente de π_{geom} , deben que estar en una lista por separado.

2.7. PARAMETROS MATERIALES.

Los parámetros materiales no incluyen únicamente, las propiedades físicas del sistema, ejemplo. Viscosidades, densidades, concentraciones, etc., pero también volumen poroso ε , la masa, fracción de volumen φ_i de las fases. Estas son las dos variables que definen dimensiones. Esto deberá notarse en las variables como la viscosidad cinemática (ν), no debe incluirse en la lista pertinente, si la viscosidad dinámica (η), y la densidad (ρ), estas también deben enlistarse, por causa de ν , es la unión de estas variables por definición a la relación: $\nu = \eta / \rho$, esto depende de las mismas. Si de cualquier modo, la combinación completa es irrelevante en $\rho\eta, \rho\nu$ o con $\eta\nu$ son elegidos. Otro ejemplo en definiciones alrededor de las propiedades físicas son $\gamma = \rho g$ son gravedad y $a = \lambda / \rho c$ para difusividad térmica.

2.8. VARIABLES RELACIONADAS CON EL PROCESO.

Las variables relacionadas con el proceso estas son elegidas preferentemente que sean directas y no derivadas de estas; ejemplo: Si la cantidad de flujo de un líquido Q esta relacionado con la velocidad de flujo, $v \propto Q/A$, las revoluciones por minuto(n) no es un tipo de velocidad, $u \propto nd$. Esto es obvio en una de estas posibilidades, de acuerdo a los parámetros en cada proceso estas deben incluirse en una lista pertinente. La relación de velocidad de partículas solidas en un proceso de disolución dentro de un tanque de acero o la dispersión de fases a contracorriente en una columna de extracción estos son medibles.

Figura 19 Reactor de una dimensión.

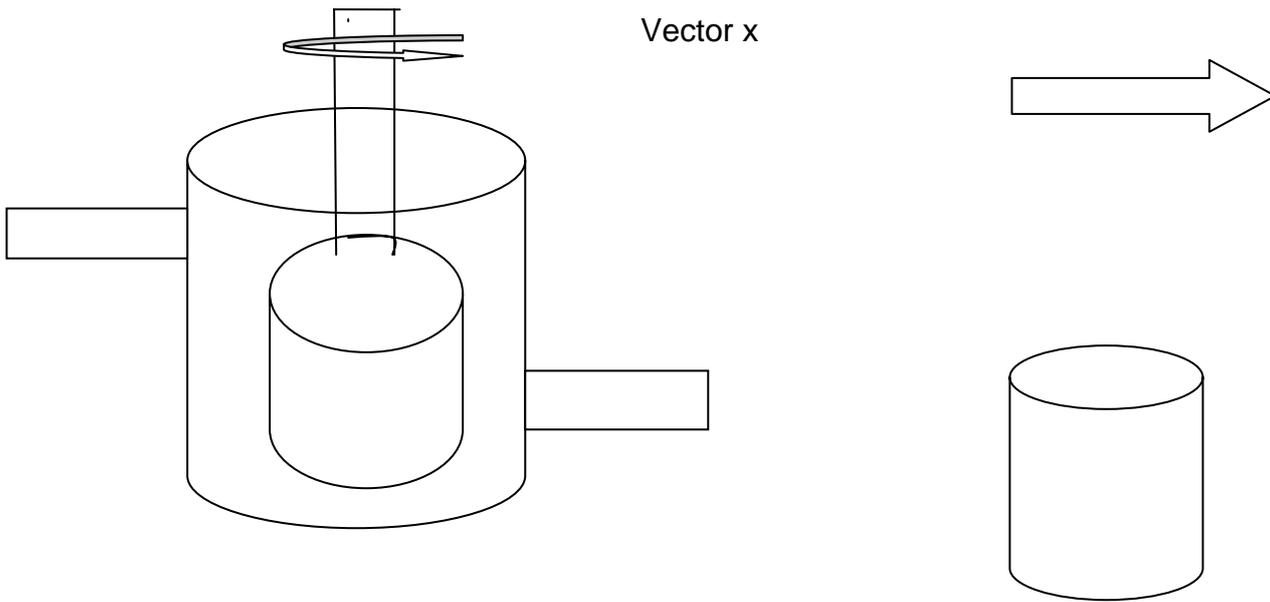


Figura 20 Reactor de dos dimensiones

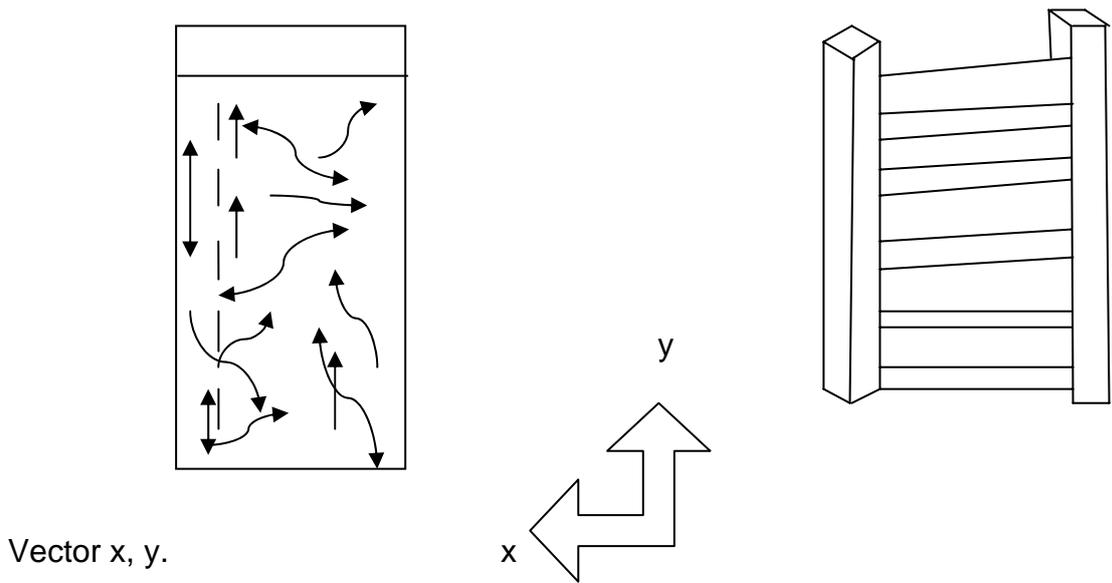
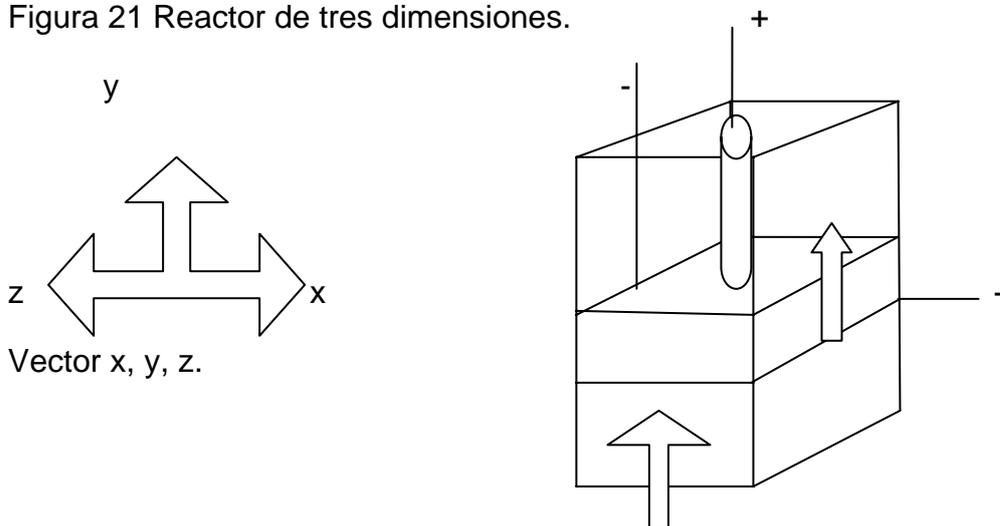


Figura 21 Reactor de tres dimensiones.



2.9. TECNICAS. DE ANALISIS DIMENSIONAL

2.9.1. ANALISIS DIMENCIONAL.

El análisis dimensional es una serie de técnicas muy poderosas que están basadas en un principio sencillo, en su forma primitiva es bien conocido puede enunciarse de la siguiente manera “no se pueden sumar peras con manzanas

Por ejemplo, la siguiente igualdad:

$$\frac{VL}{\nu} = 10 \quad (2.117)$$

En donde V representa la velocidad y L una longitud, pero se desconoce que dimensión pueda tener el parámetro ν . Como el número 10 no tiene dimensiones, el término izquierdo de la igualdad no debe tenerlas; por lo cual, las dimensiones de ν deben ser de velocidad multiplicada por la longitud.

De la misma manera, pueden formularse las siguientes aseveraciones son incorrectas:

$$L = 5V, V = V_o e^L \quad (2.118)$$

La primera iguala dos cantidades de diferentes dimensiones y a la segunda puede escribirse como $\ln(V/V_o) = L$ que tiene el mismo problema. Hay otra manera de ver que estas formulas no son consistentes. Supongamos que $V_o = 100m/seg$ y $L=1$ m, entonces al sustituir, $V=100$, y $e= 271.8m/seg$.

Pero por otro lado, estas cantidades pudieran escribirse como $V_o = 0.1km/seg$ y $L=0.001$ km y ahora $V = 0.1e^{0.001} \approx 0.1km/seg=100$ m/seg. Así, el valor de V cambia si al calcular con diferentes unidades, lo cual es absurdo.

2.9.2 FORMULAS CORRECTAS

En todas las disciplinas de la ciencia es interesante descubrir formulas que describan la relación entre parámetros de proceso, en problemas determinados no pueden ser combinados de una manera arbitraria ya que en la mayoría de los casos esto nos da expresiones inconsistentes adimensionalmente.

Por ejemplo, una formula para el volumen de un esfera V, esto solo varía con el radio r, y en general queda como $V=f(r)$. Pero ¿Qué forma tiene esta función? Hay un número infinito de posibilidades.

$$V = ce^r, V = rInr, V = \alpha r^2 \dots \quad (2.119)$$

Sin embargo, usando el principio de análisis dimensional, puede observarse que la única forma válida es $V = (\text{constante})r^2$ para que ambos miembros tengan la misma dimensión de volumen. De este ejemplo puede verse que este principio descarta un sinnúmero de formas en las que algunos parámetros puedan combinarse, dejando solo una como válida. Al caracterizar todas las posibilidades de relación con los parámetros de un problema que resultan consistentes dimensionalmente.

Si una fórmula relaciona las cantidades (q_1, q_2, \dots, q_n) , en forma:

$$F(q_1, q_2, \dots, q_n) = 0 \quad (2.120)$$

Entonces es dimensionalmente homogénea, puede expresarse como:

$$f(s_1, s_2, \dots, s_r) = 0 \quad (2.121)$$

Donde s_1, s_2, \dots, s_r son todas las combinaciones independientes de q_1, \dots, q_n que no tienen dimensión. Así, por ejemplo, la fórmula del volumen de una esfera $V - (\text{constante})r^3 = 0$, puede expresarse como $s_1 - (\text{constante}) = 0$, donde $s_1 = \frac{V}{r^3}$. Es la única combinación posible de V y r sin dimensión.

2.9.3. UNIDADES INTRINSECAS Y VARIABLES ADIMENSIONALES.

Cuando es estudiado un problema, hay que definir con qué unidades van a describirse las variables que aparecen en él. Así, por ejemplo, si al tener una barra metálica que por alguna razón se está alargando, y debe medirse el cambio de longitud, puede usarse muchas unidades de referencia como metros, pulgadas, millas, angstroms, etc. ¿Cuál de estas deben escogerse? ; ¿Cuál resulta la más conveniente?

En la práctica, el investigador trata de seleccionar aquellas unidades que se ajustan mejor a su problema: la dilatación de una vía de tren, posiblemente use pulgadas o centímetros, y otro al describir el cambio de longitud que sufre una macro-molécula usará angstroms. Realizando una verificación de estas unidades, en realidad, no tienen nada que ver con el problema mismo, no son útiles. Si no hubiera ninguna de estas unidades arbitrarias, lo más natural sería escoger la longitud original de la barra como nuestra unidad, y describir su expansión como un 5, 10 o 50% de su longitud original. Esto sería lo más apropiado tanto para la vía del tren, como para la macro-molécula.

Además tiene mayor significado decir que por ejemplo la macro-molécula se alargó un 50% a decir que creció 5.2 angstroms. Esta unidad sería una longitud intrínseca del problema.

Cada problema tiene definidas, implícitamente dentro de sus parámetros, unidades para medir cada una de sus variables. Estas, llamadas unidades intrínsecas, resultan convenientes de usar, ya que tienen un significado dentro del problema mismo. Por ejemplo, una de estas unidades intrínsecas que es usada en astronomía es la unidad de longitud llamada "año luz". Cuando se quiere dar la distancia a la que se encuentra una estrella, esta unidad da cuantas vueltas daría la tierra alrededor del sol en el tiempo que tardaría en llegar un rayo de luz a la tierra desde esa estrella. Esta unidad tiene mucho sentido en el contexto del problema y desde luego, es más apropiada que kilómetros o pies.

2.9.4. ESCALAR UNA ECUACION.

Por ejemplo cuando se lanza verticalmente un proyectil de la superficie de un planeta, su posición z (altura) esta dada por la Ley de Newton:

$$mz'' = \frac{GmM}{[R+z]^2}$$

(2.122)

Donde m es la masa del proyectil y R son la masa del planeta y su radio, y G es la constante gravitacional universal. En esta ecuación se ha supuesto que la única fuerza actuante es la de atracción entre dos cuerpos que es proporcional al inverso de la distancia al cuadrado. Por lo tanto es despreciada la resistencia del aire. Las condiciones iniciales apropiadas para este problema es:

$$z(0) = 0, z'(0) = V_0$$

(2.123)

La ecuación (2.122) puede integrarse obteniendo una solución de la forma $t=I(z)$ donde I representa la integral de una función complicada de z . Otra manera de analizar esta ecuación es construyendo su plano de fase que da mucho información acerca del comportamiento de las soluciones.

Escalar directamente z y t en este problema es difícil, por que no tenemos idea de la variación de estas. En cambio sabemos, intuitivamente, que el proyectil empezara con una velocidad V_0 y que la fuerza gravitacional tendera a reducir esta velocidad. Así, un valor típico de z será V_0 y entonces podemos escoger este parámetro como su escala.

Por otro lado, la ecuación (2.122) podemos obtener que la aceleración inicial que el proyectil sentirá es $z''(0) = \frac{-GM}{R^2}$, $[z(0) = 0]$. Sabemos que esta aceleración decrecerá conforme el proyectil se vaya alejando, por lo que es razonable tomar a la combinación GM/R^2 como la escala z'' .

En realidad no hay necesidad de memorizar estas ecuaciones ya que se pueden deducir. En el problema, si llamamos a e_z y e_t a las escalas de z y t tenemos que:

$$V_0 = \text{escala}\left(\frac{dz}{dt}\right) = \frac{e_z}{e_t} \quad (2.124)$$

$$\frac{GM}{R^2} = \text{escala}\left(\frac{d^2z}{dt^2}\right) = \frac{e_z}{e_t^2} \quad (2.125)$$

De donde obtenemos:

$$e_z = V_0^2 \frac{R^2}{GM}, \text{ y } e_t = V_0 \frac{R^2}{GM}. \quad (2.126)$$

Son usadas estas, para cambiar la ecuación (2.122) a una forma adimensional. Para esto definimos las variables adimensionales ζ y τ por medio de las igualdades:

$$z = \zeta \frac{V_0^2 R^2}{GM}, t = \tau \frac{V_0 R^2}{GM} \quad (2.127)$$

Sustituyendo estas en (1.127), llegamos a la ecuación:

$$\zeta'' = \frac{1}{(1 + S\zeta)^2} \quad (2.128)$$

Donde $S = \frac{V_0^2 R}{GM}$. Este parámetro debe ser adimensional ya que aparece en una ecuación con variables sin dimensión. Las condiciones iniciales (2.127) se transforman en:

$$\zeta(0) = 0, \zeta'(0) = 1 \quad (2.129)$$

Ha sido reducido el número de parámetros en esta ecuación a uno solo.

No hay un procedimiento para encontrar las escalas de las variables de un problema, por lo tanto son enumeradas algunas maneras de simplificación como:

- 1) Con algo de intuición en el problema, hay que darse una idea de los valores de las variables y así deducir las escalas.
- 2) Puede uno idear casos extremos dentro de la situación en la que están interesados, en donde las escalas puedan deducirse más fácilmente.
- 3) Resolver la ecuación en casos típicos muy sencillos para darse cuenta de la magnitud de las variables.
- 4) De la misma ecuación, podemos comparar términos que pensamos deben tener la misma magnitud y así obtener una relación entre escalas.
- 5) Tratar unas escalas que parezcan razonables y ver si el resultado es consistente con lo que ha de esperarse en esas circunstancias.

2.9.5. MODELOS A ESCALA.

Una actividad, muy común en la investigación, es la de tratar de simular un proceso. Esto por lo general se debe a que la operación del sistema original puede resultar muy costosa, y entonces es deseable construir un modelo a escala que minimice el funcionamiento del sistema. La idea de un modelo a escala es la de experimentar con este y obtener conclusiones que luego son trasladados y aplican al sistema original, obviamente los valores de las variables en el modelo y en su contraparte serán diferentes. Así, esta transferencia de información de uno a otro no puede pasarse directamente, sin embargo, si el modelo esta construido en forma adecuada por lo tanto las variables escaladas en ambos casos tengan los mismos valores ya que estas variables adimensionales son una representación del proceso, sin referencia a su tamaño o dimensiones.

¿Qué características han de preservar en un modelo a escala para que su comportamiento sea idéntico al del sistema original? Desde luego, debe ser geoméricamente similar; ó sea, que debe tener exactamente la misma forma solo que reducida (mismas proporciones). Pero esto no es suficiente, las variables adimensionales, las cuales definen el comportamiento del sistema, depende de todos los parámetros adimensionales del problema y entonces para que estas tengan los mismos valores del proceso original y en su

simulación, todos los parámetros adimensionales deben ser iguales en ambos casos. Esto quiere decir que, antes de construir un modelo a escala, deben definirse las características del proceso original que quisiéramos conservar (las que se crean mas relevantes), ya que de estas obtendremos los parámetros del problema. Esto se muestra en el siguiente ejemplo: es proyectado un modelo a escala para una película de un jumbo jet, que volando a 10,000 metro de altura pierde su potencia y empieza a caer. Para ello, debería construirse una reproducción del avión de 1 cm de largo y dejarlo caer desde una altura de 1 metro (*escala*1:10⁴). ¿Que tan realista se vería la película? Supóngase primero que la resistencia del aire no afectara significativamente la caída .Así la altura de caída h , el tiempo que tarda en descender τ y la velocidad al llegar al suelo U están relacionadas con :

$$h = \frac{1}{2} g \tau^2, U = g \tau \quad (2.130)$$

Donde $g=9.8$ m/seg. Para el caso real, $h_R = 10^4$ m y usando la ecuación (2.130) nos da un tiempo de caída de $\tau_R \approx 45$ seg y una velocidad final de $U_R \approx 443$ m/seg . Para el modelo tenemos $h_M = 1$ m y entonces $\tau_M = 0.45$ seg y $U_M = 4.43$ m/seg

Como τ_M es 100 veces menor que τ_R , el director decide pasar la película en cámara lenta 100 veces mas despacio. Así el tiempo de caída será el mismo que el real. En cámara lenta, la velocidad U_M será 100 veces menor por lo que $U_M^{CL} = 0.443$ m/seg . Al pasar la película se dará la impresión de que 1 m parecerá que U_M^{CL} se habrá incrementado por un factor de 10⁴, o sea $U_M^P = 443$ m/seg que es exactamente U_R .

Así, la fricción no es importante en ambos casos (original y modelo), nadie podrá notar la diferencia, la película se vera realista. Esto se debe a que el único parámetro adimensional que resulta es l/h donde l es la longitud del avión y tiene el mismo valor que en el modelo.

2.9.6. SOLUCIONES DE SIMILARIDAD.

En algunas ocasiones, cuando son obtenidas unidades intrínsecas para las variables de un problema, resulta que los parámetros no son suficientes para hacerlo, ya que no se puede encontrar combinaciones de estos con dimensiones iguales con las variables a encontrar. En estos casos la solución del problema debe tener formas muy especiales que el análisis dimensional puede descubrir, la idea es que la solución sea descubierta al pensar como una

formula que incluye no solamente los parámetros del problema sino también las variables, estas últimas no se pueden combinar solamente con los parámetros, entonces las variables deben combinarse entre sí. Esto nos da información valiosa sobre la solución del problema, por ejemplo:

Supongamos que un modelo matemático de como se expande un fuego forestal es el siguiente.

$$\frac{dA}{dt} = KP \quad (2.131)$$

Esta ecuación dice que el área total quemada $A(0)=0$. Hay que encontrar el área A este varía con el tiempo, la solución será una función relacionada a a , t , K que es el único parámetro del problema:

$$\dots F(A, T, K) = 0 \quad (2.132)$$

Como las dimensiones de K son LT^{-1} (ver ecuación 2.131), la formula en (2.132), puede tener la forma.

$$\frac{A}{K^2 t^2} = \text{constante} \quad (2.133)$$

Entonces A debe ser proporcional a t^2 .

Las diferentes técnicas de análisis dimensional son de gran importancia para realizar la simplificación de variables de un problema determinado, esta de acuerdo al modelo a proponer con las variables involucradas que afectan directamente al proceso de selección de los parámetros, entonces el análisis dimensional es un tema conceptual muy difícil de dominar, al aplicarlo a una situación determinada, por lo general resultan preguntas que son difíciles de contestar y nos dejan con ciertas dudas, que por lo tanto será correcto lo realizado, en esta parte hay una serie de ejemplos que ilustran la aplicación de análisis dimensional conforme a una modelación matemática en la cual hay que tener un espíritu optimista para sugerir hipótesis para poder realizar una selección de variables que sean determinantes en el modelaje y una mejor determinación del sistema adimensional en una aplicación práctica del mismo.

CAPITULO 3

CARACTERIZACION DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA EN TRES REACTORES ELECTRIQUIMICOS

3.1 CARACTERIZACION DE LA TRANSFERENCIA DE MASA A TRAVES DE CORRELACIONES ADIMENSIONALES.

Una manera simplificada y sencilla de caracterizar la transferencia de masa es por la obtención de grupos adimensionales mediante la metodología de Buckingham. Para obtener dichos grupos adimensionales, se establece que el Coeficiente de transferencia de masa, está en función de las dimensiones del sistema, propiedades del electrolito, y velocidad de flujo.

Otra determinación es tomar en cuenta las siguientes ecuaciones por mencionar: Las ecuaciones diferenciales que describen el flux de la sustancia son las leyes de Fick y es función de la concentración junto con el tiempo y posición. La relación conjunta de velocidad, viscosidad del liquido y las fuerzas actuantes viscosas (convección natural o forzada), al agrupar estos términos la ecuación es de Navier- Stokes. Y por ultimo la ecuación de difusión convectiva considera el operador Laplaciano (formas geométricas); las variables manejadas determinan las coordenadas cartesianas especificando el análisis geométrico. Estas tres ecuaciones diferenciales definen a un sistema de reactor electroquímico en términos del transporte de masa por convección; la solución analítica es complicada por la tanto estas relaciones pueden realizarse por números adimensionales. En tanto el transporte de masa es determinado por la velocidad, viscosidad, difusión, coeficiente de transferencia de masa longitud y otros más. Todos los términos son agrupados en el método de Buckingham y desarrollados en el presente capítulo.

3.2. TECNICA DE APLICACIÓN (Descripción)

En la determinación del Análisis Dimensional de Reactores Electroquímicos deben seguirse los siguientes pasos:

- 1) Definir el sistema o reactor electroquímico.
- 2) Realizar un dibujo esquemático.
- 3) Determinar en que modelo matemático va a desarrollar.
- 4) Definir el fenómeno físico-químico.
- 5) Dentro del volumen de control determinar el proceso fenomenológico.
- 6) Identificar las variables de estado:
 - 1) Variables dependientes.
 - 2) Variables independientes.
- 7) Tomar anotación en una lista de todas las variables.
- 8) Identificar las variables de entrada manipulables.
- 9) Determinar las variables de importancia descartando las que no afecten al proceso.

- 10) identificar las variables de salida.
- 11) Definir las variables manipulables y el impacto conforme a su importancia.
- 12) Definir los parámetros del análisis dimensional que deben satisfacerse.
- 13) Realizar el análisis dimensional de acuerdo a los parámetros determinados:

- 1) Por el método de Buckingham resolver.
- 2) Obtener el número adimensional.

- 14) Verificar si el análisis de parámetros esta bien realizado.
- 15) Analizar el resultado obtenido y verificar.
- 16) Definir las ecuaciones adicionales si hay o parámetros omitidos.
- 17) Completar con relaciones de ecuaciones del modelo matemático en base al proceso fenomenológico.
- 18) Si no hay más variables que afecten al proceso determinado el fin del análisis dimensional.

3.3. APLICACIÓN DEL ANALISIS DIMENSIONAL POR EL METODO BUCKINGHAM.

En la práctica de la ingeniería química, con frecuencia se presentan fenómenos, en los cuales son conocidas todas las variables, pero no la relación que existen entre ellas. Estos fenómenos pueden expresarse mediante ecuaciones diferenciales, que ante la dificultad de integrarlas de manera preferente es adoptada la experimentación. El análisis dimensional es una metodología que permite obtener grupos de variables carentes de dimensión conocidos como grupos adimensionales, los cuales son menores al número de variables originales, logrando con su determinación, la simplificación de la fase

Figura 22 reactor electroquímico de cilindro rotante.

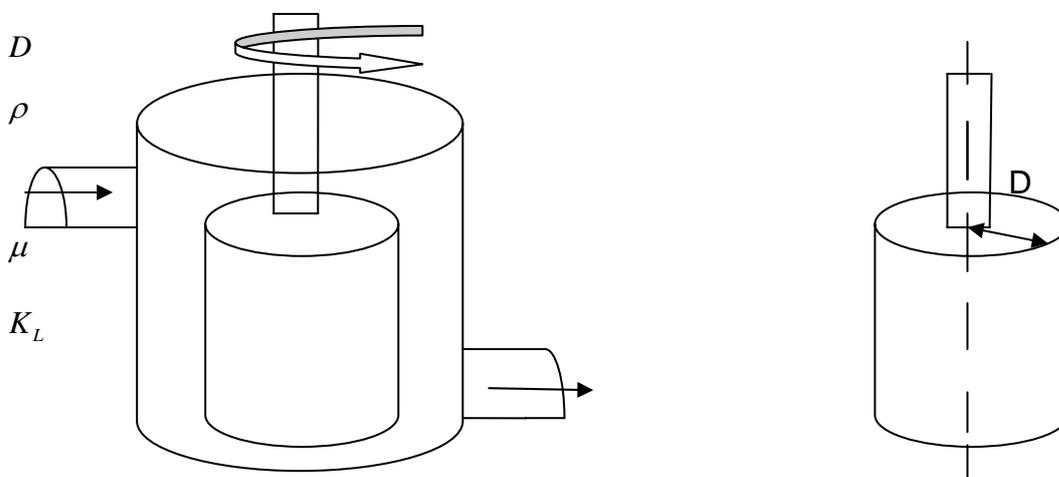


Figura 23 reactor batch electroquímico

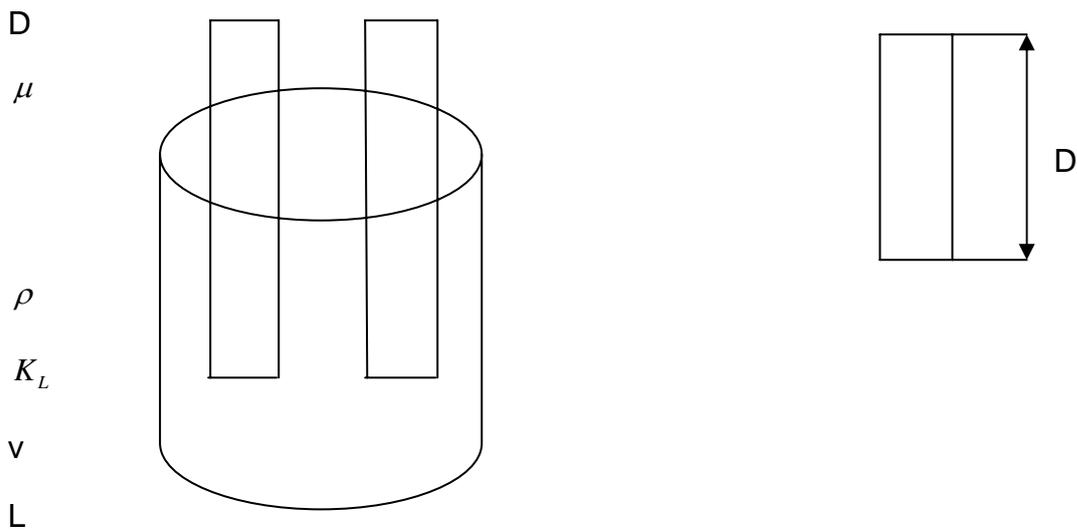
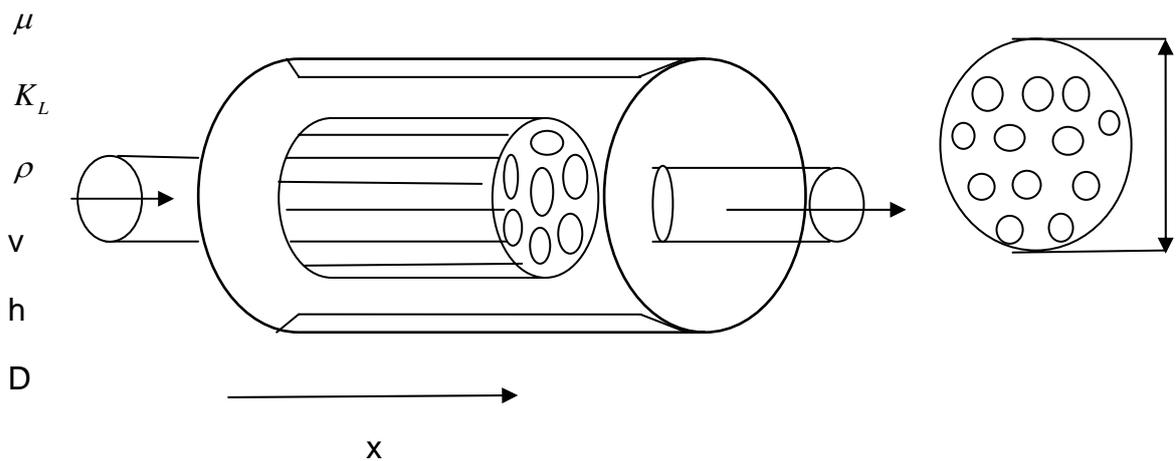


Figura 24 reactor tubular electroquímico de haz de tubos.



experimental, para obtener una expresión que gobierne el fenómeno de estudio. En la explicación para comprender el coeficiente de transferencia de masa, es posible bajo un flujo laminar. Dentro de un flujo turbulento esta presente el coeficiente de transferencia de masa va de acuerdo con el límite de transporte de densidad en corriente. Por lo tanto la tendencia que hay en el transporte de masa es obtenida por la influencia de un sinnúmero de variables actuantes o presentes en el proceso .El análisis dimensional hace que el problema se reduzca ,considerablemente el numero de variables que son las que determinan e influyen en la determinación de la transferencia de masa esto, es introduciendo grupos de números dimensionales , hay un desglose de las variables involucradas, por lo que respecta al sistema es diferente, la cuantificación de características existentes como son el coeficiente de transferencia de masa, velocidad, densidad y la longitud característica del

sistema viene dada por la distancia en la solución que es interelectroicamente o la longitud del electrodo , en el caso de simular la geometría y la longitud del electrodo ,esto cambiando el área total de superficie de contacto. La reducción en el número de variables estas pueden obtenerse con la cuantificación dimensional de unidades fundamentales como son (longitud, tiempo, masa, voltaje, concentración), es utilizado en una forma total para los diferentes tipos de variables.

Para introducir los grupos dimensionales son obtenidas las ecuaciones con correlaciones adimensionales, en tanto la relación de cuantificación esta también puede manejarse por el flujo y el tipo de geometría. Para un flujo laminar estas correlaciones pueden obtenerse por cálculo algebraico. En un flujo turbulento debe asumirse que las correlaciones deben determinarse de manera experimental. Para la transferencia de masa existe la convección forzada, para esta hay tres tipos de grupos dimensionales : el numero de Sherwood (Sh), este contiene el coeficiente de transferencia de masa, el número de Reynolds (Re), contiene la velocidad de flujo y define las condiciones de flujo (laminar/turbulento), y el número de Schmidt (Sc),en el están las características de difusión y las propiedades viscosas del fluido respectivo, y describe la relación intensiva de la dinámica del fluido y la capa límite de concentración

$$Sh = \frac{K_L L}{D}, Re = \frac{wL}{\nu}, Sc = \frac{\nu}{D}$$

(3.134)

Si la convección es forzada, esto no tiene aplicación, por la diferencia de densidades existente en el electrolito, por lo que en la solución y el electrodo hay una generación del depósito en el fondo del sistema y una disolución en la evolución del gas. Esto de acuerdo a la convección forzada es generado y esta es obtenida muy rápidamente por medio de bombeo de la solución electrolítica a un reactor, la convección forzada es manejada por el sistema dispuesto.

3.4 . REACTOR CON CILINDRO ROTANTE.

En el análisis dimensional se establecen ciertas dimensiones fundamentales y expresan todas las demás en términos de estas. Uno de los métodos mas utilizados para hacer un análisis es el método de Buckingham, ya que en este método no existen ecuaciones diferenciales principales que puedan aplicarse El paso inicial para la aplicación del método de Buckingham requiere del listado de las variables significativas para un problema dado .Después es necesario determinar el número de parámetros adimensionales en los que se pueda combinar las variables, este número es determinado utilizando el teorema de pi de Buckingham, que establece lo siguiente :El número de grupos sin dimensión que se utilizan para describir una situación dada involucre a n variables es igual

a n-r, donde r es el rango de la matriz dimensional de variables. Por lo tanto: $i=n-r$. Donde i =número de grupos independientes El transporte de masa para el electrodo cilíndrico rotante esta relacionada con la geometría del electrodo, el flujo de fluidos y de correlaciones empíricas. Las variables relacionadas a la transferencia de masa en un reactor con electrodo cilíndrico rotante son: (ver figura 22).

Parámetro geométrico: d.

Propiedades físicas. ρ , μ .

Parámetros del proceso: U, D, K_L .

PARAMETRO	SIMBOLO	DIMENSION
Velocidad Perimetral del Electrodo	U	L/t
Viscosidad	μ	M/Lt
Densidad del electrolito	ρ	M/L^3
Coficiente de Difusividad	D	L^2/t
Coficiente de Transferencia de Masa	K_L	L/t
Diámetro del Electrodo	d	L

Hay tres dimensiones L, t, M para seis variables físicas:

DIMENSION	U	μ	ρ	D	K_L	d
L	1	-1	-3	2	1	1
t	-1	-1	0	-1	-1	0
M	0	1	1	0	0	0

El arreglo de números en la tabla comprende la matriz para esta consideración. Su rango es de tres, por lo que deben formarse $6-3=3$, parámetros dimensionales. En el grupo de pi elevados a un exponente:

$$\pi_1 = U^a \mu^b \rho^c D$$

$$\pi_2 = U^a \mu^b \rho^c K_L$$

$$\pi_3 = U^a \mu^b \rho^c d$$

Igualando los exponentes para π_1 por cada dimensión fundamental nos queda como:

$$L=a-b-3c+2=0$$

$$M=b+c=0$$

$$T=-a-b-1=0$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones $a=0$, $b=-1$, $c=1$, por lo tanto, el grupo adimensional que es representado por π_1 :

$$\pi_1 = \frac{D}{\mu/\rho} = \frac{D}{\nu} = \frac{1}{\nu/D}$$

El término ν/D es el número de Schmidt, Sc , y la relación de la difusividad de masa, igualando los exponentes para π_2 :

$$L: a-b-3c+1=0$$

$$M: b+c=0$$

$$t:-a-b-1=0$$

Resolviendo a, b, c es obtenida.

$$\pi_2 = \frac{K_L}{U}$$

Para π_3 tenemos:

$$\pi_3 = \frac{U\rho d}{\mu} = \frac{Ud}{\nu}$$

El cual define como número Reynolds. Otros grupos adimensionales son obtenidos al multiplicar o dividir un grupo por otro, por lo que:

$$\frac{\pi_1\pi_3}{\pi_2} = \frac{K_L}{U} = \frac{Ud}{\nu} / \frac{D}{\nu} = \frac{K_L d}{D}$$

El grupo adimensional anterior es el número de Sherwood : $Sh = \frac{K_L d}{D}$

La ecuación funcional resultante para la transferencia de masa para un electrodo cilíndrico rotante es:

$$f(Sh, Re, Sc)=0$$

Si para determinar el coeficiente de transporte de masa, el cual incluye el número de Sh es determinado por:

$$Sh=k(Re, Sc)$$

Por lo tanto en forma de ecuación:

$$Sh = k Re^a Sc^b \quad (3.135)$$

Por datos experimentales reportados en la literatura se ha encontrado que $b=0.356$ y sustituyendo en la ecuación anterior queda como:

$$Sh = k Re^a Sc^{0.356} \quad (3.136)$$

Donde k es un parámetro del sistema que nos representa como se comporta Sh cuando se modifica el Re y depende de:

- 1) La rugosidad del electrodo cilíndrico rotante.
- 2) De la extensión de la rugosidad.
- 3) La composición del electrolito.

Desarrollando los números adimensionales (Sh , Re , y Sc) queda la expresión como sigue:

$$\left(\frac{K_L d}{D}\right) = \left[\left(\frac{Ud}{v}\right)^a \left(\frac{v}{D}\right)^{0.356}\right] \quad (3.137)$$

Donde el diámetro es característica del Sh y Re mientras que la velocidad perimetral se encuentra en el Re . El área activa del electrodo se obtiene por:

$$A = \pi dl \quad (3.138)$$

Acomodando la ecuación 132 en los diferentes términos queda como:

$$K_L = k \pi l U^a d^a v^{(0.356-a)} D^{0.644} \quad (3.139)$$

La eficiencia del reactor depende de lo siguiente:

- 1) Del tamaño del cátodo es decir de lo largo y del diámetro del cátodo.
- 2) La velocidad perimetral, de acuerdo a la rotación del electrodo cilíndrico, y puede relacionar con la velocidad angular.

$$U = \omega \pi d \quad (3.140)$$

3) En la viscosidad cinemática y el coeficiente de difusión que a su vez depende de la composición y temperatura de la solución.

4) De k y de a como también de la naturaleza de la rugosidad de la superficie del electrodo cilíndrico rotante.

Para un mejor manejo de datos de la ecuación 3.139 se agrupan los términos que son constantes queda como:

$$\hat{K} = k\pi l d^a v^{(0.356-a)} D^{0.644}$$

(3.141)

De esta forma sustituyendo 3.141 en 3.139 da:

$$K_L = K'' U^a$$

(3.142)

Obteniendo logaritmos de ambos lados y arreglando se llega a la siguiente ecuación:

$$\ln(K_L) = \ln(U) + \ln(K'')$$

(3.143)

A partir de la ecuación anterior que es la representación de una recta que al graficar los valores de $\ln(K_L)$, contra valores de $\ln(U)$ se obtiene el parámetro de a (que es la pendiente de la recta) y k (viene siendo la ordenada al origen).

La predicción del coeficiente por medio de datos experimentales son desarrolladas en las ecuaciones a partir de la 1.105 a 1.110 por lo tanto debe graficarse.

3.5 . ANALISIS DIMENSIONAL DEL REACTOR BACTH CON ELECTRODOS FIJOS PARALELOS.

Las variables relacionadas a la transferencia de masa de un reactor con electrodos fijos y paralelos son:(ver figura 23)

Parámetro geométrico: d .

Propiedades físicas. ρ , μ .

Parámetros del proceso: v , D , K_L .

PARAMETRO	SIMBOLO	DIMENSION
Velocidad de flujo	v	L/t
Longitud del electrodo	L	L
Viscosidad	μ	M/Lt
Densidad	ρ	M/L^3
Coeficiente de Difusividad	D	L^2/t
Coeficiente de Transferencia de Masa	K_L	L/t

Hay tres dimensiones L , t , M para seis variables físicas:

DIMENSION	U	L	μ	ρ	D	K_L
-----------	-----	-----	-------	--------	-----	-------

L	1	1	-1	-3	2	1
t	1	0	-1	0	-1	-1
M	0	0	1	1	0	0

El arreglo de números en la tabla comprende la matriz para esta consideración. Su rango es de tres, por lo que deben formarse $6-3=3$, parámetros dimensionales. En el grupo de pi elevados a un exponente:

$$\pi_1 = U^a \mu^b \rho^c D$$

$$\pi_2 = U^a \mu^b \rho^c K_L$$

$$\pi_3 = U^a \mu^b \rho^c L$$

Son resueltos cada uno de las combinaciones para π_1 :

$$M \quad 0=b+c \quad b=-1 \dots \dots \dots \pi_1 = \frac{\rho D}{\mu} = Sc$$

$$L \dots 0=a-b-3c+2 \dots \dots \dots a=0$$

$$t \dots 0=-a-b-1 \dots \dots \dots c=1$$

Ahora para π_2 :

$$M \dots 0=b+c \dots \dots \dots a=1 \dots \dots \dots \pi_2 = \frac{v}{K_L}$$

$$L \dots 0=a-b-3c-1 \dots \dots \dots b=-1$$

$$t \dots 0=-a-b-1 \dots \dots \dots c=0$$

El flujo es resultado de los efectos de cambio de densidad tanto a la entrada y salida del reactor en consecuencia es la diferencia de densidades $\Delta\rho$, por lo

que el cambio arroja como resultado:.. $\pi_1 * \pi_2 = \frac{\rho D v}{\mu K_L} = Pr \dots \dots \dots$

$$\pi_1 * \pi_2 * \pi_3 = \frac{\rho D v}{\mu K_L} \left(\frac{K_L d}{D} \right) = Gr$$

Pero debemos resolver el π_3 :

$$M \dots 0=b+c \dots \dots \dots a=1 \dots \dots \dots \pi_3 = \frac{v \rho}{\mu}$$

$$L \dots 0=a-b-3c+1 \dots \dots \dots b=-1$$

$$t \dots 0=-a-b \dots \dots \dots c=1$$

$$\pi_1 * \pi_2 / \pi_3 = \frac{(K_L / v)(v d / v)}{D / v} = \frac{K_L}{D} = Sh$$

$$\pi \frac{K_L d}{D} = Sh$$

La ecuación resultante que describe la transferencia de masa de un reactor con electrodos paralelos fijos es:....f (Sh, Gr, Sc)

Si se desea determinar el coeficiente de transporte de masa el cual incluye el número Sh, se escribeSh=f(Gr, Sc)

De esta manera se pueden expresar correlacionar datos experimentales en término de las seis variables originales.

Por lo tanto expresándolo en forma de ecuación:

$$Sh = kGr^a Sc^b \tag{3.144}$$

En tanto por datos experimentales reportados en la literatura b=0.25 y sustituyendo en la ecuación anterior, para realizar un mejor manejo de datos:

$$Sh = kGr^a Sc^{0.25}$$

(3.145)

Donde k es un parámetro del sistema que nos representa como se comporta el Sh cuando se modifica el Gr y depende en forma general del Sh, Re y Sc, esto depende de las condiciones que son:

- 1) Rugosidad del electrodo.
- 2) Superficie de contacto.
- 3) Composición del electrolito.

En la determinación del Sh en sistemas electroquímicos, es manejado la transferencia de masa por el limite de la densidad de corriente como: $i_{lim} = K_L C_O v F$ de la ecuación anterior puede obtenerse por la capa limite del sistema el Sh por lo tanto debe realizarse una valoración numérica de i_{lim} queda como:

$$Sh'' = \frac{i_{lim} L}{C_O V_e F D}$$

(3.146)

Desarrollando los términos adimensionales (Sh, Gr cambia por Sh'' y Sc) se llega a la expresión:

$$\left(\frac{K_L d}{D}\right) = \left[k \left(\frac{i_{lim} L}{C_O V_e F D}\right)^a \left(\frac{\rho D}{\mu}\right)^{0.25} \right]$$

(3.147)

Donde la longitud y la transferencia de masa es la característica del Sh y la corriente límite esta presente en Gr pero depende directamente del Sh". El área del electrodo activa se obtiene por:

$$\pi dl + \frac{\pi}{2} r(4h + a)$$

(3.148)

Reacomodando términos de la ecuación 3.147 se obtiene que:

$$K_L A = k \pi d^a l^a i_{\text{lim}} C_o V_e F \rho \mu D^{0.75}$$

(3.149)

Para un mejor manejo de la ecuación se agrupan los términos que son constantes queda como sigue:

$$K'' = k A \rho \mu D^{0.75}$$

(3.150)

Sustituyendo la ecuacion 3.150 en 3.149 da:

$$\ln K_L = a(\ln Sh'') + \ln(K'')$$

(3.151)

De esta manera la ecuación 3.145 es una recta por lo que al graficar debe utilizarse un método de regresión lineal para obtener la pendiente y la ordenada al origen.

Existen varias formas de operar el reactor batch con electrodos fijos, una consideración principal es la realización de un balance de materia de acuerdo a las ecuaciones desarrolladas en 1.63 a 1.68. En donde al graficar t contra $\ln\left(\frac{C_T}{C_{AO}}\right)$ se encuentra que la pendiente es k.

Y se conoce K_L al despejarla de la ecuación 1.64:

$$K_L = kV$$

(3.152)

A partir de la ecuación anterior puede obtenerse el valor del coeficiente de transferencia de masa, así como graficar los respectivos logaritmos.

3.6 REACTOR TUBULAR DE HAZ DE TUBO A TEMPERATURA CONSTANTE.

Las variables relacionadas a la transferencia de masa de un reactor de haz de tubos con calentamiento son: (ver figura 24)

Parámetro geométrico: d.

Propiedades físicas. ρ , μ , k, h.
 Parámetros del proceso: V, K_L , D.

PARAMETRO	SIMBOLO	DIMENSION
Velocidad de flujo	V	L/t
Diámetro del reactor	d	L
Densidad del electrolito	ρ	M/L^3
Viscosidad del electrolito	μ	M/Lt
Coefficiente de transferencia de masa	K_L	L/t
Coefficiente de difusión	D	L^2/t
Calor específico	Cp.	L^2/t^2T
Conductividad térmica	k	ML/t^3T
Coefficiente de transferencia de calor	h	M/t^3T

Hay cuatro dimensiones M, L, t, T para nueve variables físicas:

PARAMETRO	V	d	ρ	μ	K_L	D	Cp.	k	h
M	0	0	1	1	0	0	0	1	1
L	1	1	-3	-1	1	2	2	1	0
t	-1	0	0	-1	-1	-1	-2	-3	-3
T	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1

El arreglo de números en la tabla comprende la matriz para esta consideración. Su rango es de cuatro, por lo que deben formarse $9-4=5$ parámetros dimensionales. En grupo de pi elevados a un exponente.

$$\pi_1 = d^a \rho^b \mu^c k^d V$$

$$\pi_2 = d^a \rho^b \mu^c k^d Cp$$

$$\pi_3 = d^a \rho^b \mu^c k^d h$$

$$\pi_4 = d^a \rho^b \mu^c k^d K_L$$

$$\pi_5 = d^a \rho^b \mu^c k^d D$$

Son resueltos cada una de las combinaciones:

$$M \dots 0 = b + c + d \dots a = 1 \dots \pi_1 = \frac{d \rho v}{\mu} = Re$$

$$L \dots 0 = a - 3b - c + d + 1 \dots b = 1$$

$$t \dots 0 = -c - 3d - 1 \dots c = -1$$

$$T \dots 0 = -d \dots d = 0$$

Ahora para π_2 :

$$M \dots 0 = b + c + d \dots \dots \dots a = 0 \dots \dots \dots \pi_2 = \frac{\mu C_p}{k} = Pr$$

$$L \dots 0 = a - 3b - c + d \dots \dots \dots b = 0$$

$$t \dots 0 = -c - 3d - 2 \dots \dots \dots c = 1$$

$$T \dots 0 = -d - 1 \dots \dots \dots d = -1$$

El π_3 es el siguiente:

$$M \dots 0 = b + c + d + 1 \dots \dots \dots a = 1 \dots \dots \dots \pi_3 = \frac{hd}{k} = Nu$$

$$L \dots 0 = a - 3b - c + 1 \dots \dots \dots b = 0$$

$$t \dots 0 = -c - 3d - 3 \dots \dots \dots c = 0$$

$$T \dots 0 = -d - 1 \dots \dots \dots d = -1$$

La transferencia de masa en el haz de tubos del reactor tubular se ve modificada cuando se modifica el Re de acuerdo al diámetro del reactor y del haz de tubos, que es el Área superficial es resuelto π_4 :

$$M \dots 0 = b + c + d \dots \dots \dots a = 0 \dots \dots \dots \pi_4 = \frac{K_L}{V}$$

$$L \dots 0 = a - 3b - c + 1 \dots \dots \dots b = 0$$

$$t \dots 0 = -c - 3d - 1 \dots \dots \dots c = 0$$

$$T \dots 0 = -d \dots \dots \dots d = 0$$

$$\frac{\pi_1 \times \pi_4}{\pi_5} = \frac{(K_L / v \times Vd / v)}{(D/V)} = \frac{K_L d}{D} = Sh$$

Pero debemos resolver π_5 primero:

$$M \dots 0 = b + c + d \dots \dots \dots a = 0 \dots \dots \dots \pi_5 = \frac{D}{V} = \frac{1}{V/D} = Sc$$

$$L \dots 0 = a - 3b - c + 2 \dots \dots \dots b = -1$$

$$t \dots 0 = -c - 3d - 1 \dots \dots \dots c = 1$$

$$T \dots 0 = -d \dots \dots \dots d = 0$$

La ecuación resultante que describe la transferencia de masa de un reactor tubular de haz de tubos con calentamiento es:

$$f(Sc, Sh, Nu, Pr)$$

Si se desea determinar el coeficiente de transferencia de masa, el cual incluye el número de Sc es determinada como sigue:

$$Sc = f(Sh, Nu, Pr)$$

De esta manera se pueden correlacionar datos experimentales en término de las nueve variables originales.

Por lo tanto expresándolo en forma de ecuación:

$$\underline{Sc = kSh^a Nu^b Pr^c} \quad (3.153)$$

Por la dificultad de los números adimensionales obtenidos en la anterior ecuación en donde los fenómenos son varios por lo que es imposible realizar la cuantificación de los exponentes por lo que se propone realizarlo por las ecuaciones matemáticas, ver (1.88 a 1.115).

3.7 . ANALISIS DE RESULTADOS.

Las ecuaciones obtenidas de la caracterización de los tres reactores electroquímicos son los siguientes:

- 1) $Sh = k Re^a Sc^b$ reactor con cilindro rotante
- 2) $Sh = kGr^a Sc^b$ reactor batch con electrodos fijos paralelos
- 3) $Sc = kSh^a Nu^b Pr^c$ reactor tubular de haz de tubos con calentamiento

En una comparación de los tres reactores debe realizarse a nivel laboratorio para obtener resultados congruentes, los cuales sean reales para tener una referencia exacta. Por lo tanto en forma general el análisis dimensional es para realizar un modelado matemático para tener una ecuación en donde los resultados son en base al desarrollo del modelado de cada uno de los reactores, en donde las variables involucradas no son las mismas, por lo que debe realizarse un arduo análisis de las condiciones de entrada y salida; así como de las variables que son afectadas por la fenomenología existente en cada uno de los reactores. En las correlaciones obtenidas que son números adimensionales a continuación son mencionados: El número de Sherwood (Sh), contiene el coeficiente de transferencia de masa. El numero de Reynolds (Re), contiene la velocidad de flujo y define las condiciones del flujo (laminar/turbulento). La correlación de transferencia de masa K_L , con la velocidad de flujo lineal (convección forzada), estas forman el numero de Grashof (Gr), por convección libre. En las correlaciones obtenidas de los tres reactores electroquímicos puede observarse que las variables principales, para obtener el análisis dimensional de estos relaciona parámetros principales como longitud, masa, tiempo y temperatura, al utilizar el método de Buckingham son encontradas las relaciones de números adimensionales. Estas ecuaciones obtenidas relacionan el coeficiente de transporte de masa,

Por lo tanto este trabajo es la base práctica para la investigación futura en la cual podrán obtenerse otros números adimensionales, en tanto las correlaciones obtenidas son el objetivo del trabajo propuesto. Así como la metodología básica expuesta de cómo puede plantearse un problema determinado y solucionar de una manera más sencilla. En la determinación de los parámetros utilizados en cada uno de los reactores pueden haber otros de importancia, por lo que no se tomaron en cuenta ya que complicarían el proceso de selección de las variables mas importantes por que debe determinarse por los modelos matemáticos de cada reactor electroquímico, la influencia de estas son como el tipo de electrolito, selectividad, estequiometria de la reacción, si existe reacción química de formación de algún compuesto químico complejo, formación de burbujas y de gases contaminantes.

CONCLUSIONES

La importancia del análisis dimensional en la Ingeniería Química se parte de un estudio de variables que afectan a un determinado proceso, en el presente trabajo se realizó la selección de variables en los tres reactores electroquímicos en donde debe conocerse el fenómeno que ocurre en cada uno. Al realizar una elección correcta también debe tomarse en cuenta las ecuaciones matemáticas que gobiernan a cada reactor electroquímico esto es para tener más herramientas al decidir cuáles son las variables más importantes y anotarlas en una lista para realizar el análisis. Hay variables que no se tomaron en cuenta, por que al realizar el análisis dimensional por el método de Buckingham se encuentran números adimensionales repetidos que complican la comprensión de las variables principales que afectan a cada reactor electroquímico ya que si se llegara a realizar la comprobación de estos números adimensionales que son, diferentes en cada reactor electroquímico, se encuentra con un problema de dimensiones repetidas que complican el análisis de estos números y en consecuencia perdemos tiempo y el esfuerzo realizado es en vano.

Se realizó el análisis dimensional a cada reactor electroquímico, una dificultad principal fue como agrupar las variables para obtener los números adimensionales y estos tuvieran una homogeneidad dimensional. En tanto el trabajo de la selección de variables es arduo para cada uno de los reactores electroquímicos. En la omisión de parámetros que no se hayan tomado en cuenta pueden retomarse para realizar un análisis dimensional y así obtener otros números adimensionales. Por lo tanto la caracterización del coeficiente de transferencia de masa en los tres reactores electroquímicos se realizó cumpliendo el objetivo del trabajo.

BIBLIOGRAFIA:

- 1) Análisis Dimensional (Serie Verde)
Mochón Simón.
Editorial: IIMAS, Mexico D.F., 1983, Num.25.
- 2) Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering.
Heinz Gerischer.
Editorial: Jonh Wiley, U.S.A., 1984, Volumen 13.
- 3) Advances in Electrochemical Science and Engineering.
Richard C yDieter M.
Editorial: Wiley-VCH, Alemania, 1999, Volumen 6.
- 4) Apuntes de Operaciones Básicas.
González Zafrilla, José M.
Editorial: Universidad Politécnica de Madrid, Valencia España, 1997.
- 5) Chemical Problem Solving Using Dimensional Análisis.
Nakon, Robert.
Editorial: Pretice Hall, Englewood cliffs, New Jersey U.S.A., 1988.
- 6) Continuum Methods of Physical
Hutter, Kolumban.
Editorial: Espringer, Berlin, Alemania 2004.
- 7) Dimensional Análisis
Palacios y Martínez.
Editorial: Macmillan, London, 1984.
- 8) Dimencional Analysis Engineering.
Taylor, Edward S.
Editorial: Claredon, Oxford, U.S.A., 1974.
- 9) Dimensional Analysis and Scale-up in Chemical Engineering.
Zlokanik, Marko.
Editorial: Springer .Berlín, Alemania, 1991.
- 10) Dimensional Method in Engineering and Physis.
Isaacson E. De St Q.
Editorial: E, Arnold, London, 1975.
- 11) Electrochemical Ingeneering.
Science and Technology in Chemical and Other Industries.
Hartmurt Wendt and Gerhard Kreysa.
Editorial: Spriger Verlang, Berlin Heidelber, Alemania,1999.
- 12) Electrochemical Methods (Fundamentals and Applications)

- Bard, Allen J.
Editorial: John Wiley, U.S.A., 1996.
- 13) Electroquímica Moderna.
John O.M y Amulya K.N.
Editorial: Reverte Volumen 1 España, 1979.
- 14) Electrochemistry.
Brett. M.A Christofer.
Editorial: Oxford University Press, New York, 1993.
- 15) Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas
H.Scott Fogler.
Editorial: Prentice Hall, México D.F., 2001
- 16) Enviromental Electrochemistry.
Fundamentals and Applications in Pollution Abatement.
Krishnan Rajeshwar y Ibanez Jorge.
Editorial: Academic Press, California, U.S.A, 1997.
- 17) Fundamentos de Electroica. (Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones)
José M Acosta.
Editorial: Alhambra, Madrid España, 1981.
- 18) Fundamental of Electrochemical Methods at Solid Electrodes.
Adams N. Ralph.
Editorial: Marcel Dekker, U.S.A., 1969.
- 19) Industrial Electrochemistry.
Derek Pletcher y C. Walsh Frank.
Editorial: Chapman y Hall, New York, U.S.A., 1990.
- 20) Ingeniería de las Reacciones Químicas
Levenspiel Octave.
Editorial: Reverte, México D.F. 1995.
- 21) Introducción a la Ingeniería Electroquímica.
F. Coeuret.
Editorial: Reverte, S.A. Barcelona, España, 1992.
- 22) Introducción a la Teoría de los Reactores Químicos
K.G.Debigh y J.C.R Turner
Editorial: Limusa, Mexico D.F. 1990.
- 23)Introdution to Electrochemistry.
Glastone R.
Editorial: John Wiley, U.S.A., 1993.

24) Modeling and Simulation in Chemical Engineering

R.G.E. Franks.

Editorial: John Wiley y Sons, New York, U.S.A., 1972.

25) Similarity and Dimensional Methods in Mechanics.

Sedov, Leonid Ivanovich.

Editorial: Boca Raton, CRC, Florida, 1993.

26) Simulación de Procesos en Ingeniería Química

H. Siguanos Víctor y A. Rocha. José.

Editorial: Plaza Valdez, México D.F., 2000.

27) Similitud y Dimensionamiento en la Mecánica.

Siedov A.I.

Editorial: Estatal de Literatura Técnica, Moscu, 1957.

28) Technique for Characterization of Electrones and Electroquimical Process.

Ravi Varma.

Editorial: John Wiley and Sons, Inc. Canadá, 1991.

29) Transferencia de Calor Aplicada a la Ingeniería.

R. Welty James.

Editorial: Limusa, México D.F., 1996.

30) Ullmanns Enciclopedia of Industrial Chemistry

Editorial: V.C.H., Tomo 1, Alemania, 1985.