CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y
DESARROLLO TECNOLOGICO

"CARACTERIZACIÓN DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA DE MEMBRANA, PARA LA PRODUCCIÓN DE CLORO Y POTASA"

PRESENTADO POR:

I. Q. JUAN LEONARDO VIDRIOS SERRANO

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUIMICA.

Querétaro, Octubre del 2002.

I Introducción

De algunas décadas a la fecha, la electroquímica se ha visto como una opción, dentro de la industria química, para generar nuevos procesos; además de ser una alternativa para el tratamiento preventivo de la contaminación y la optimización de procesos ya existentes. A pesar de que existen algunos procesos electroquímicos industriales muy conocidos el mas difundido mundialmente ha sido, por mucho, la electrolisis de salmuera para producir cloro e hidróxido de metales alcalinos, el cual se conoce desde finales del siglo XIX. A partir de la década de los 50´s, en el siglo pasado, se le dio mayor importancia y se empezó a desarrollar en mayor escala. A finales de ese siglo este proceso fue el responsable de la mayor parte de la producción mundial de cloro y por la tendencia que tiene se espera que por algún tiempo todavía sea la única forma de producirlo.

El cloro interviene, directamente o como intermediario, en más del 50% de la producción química industrial mundial y es parte integral de la vida misma de la industria[1,2,3,4,5,6,7,8] (aeroespacial, mecánica, telecomunicaciones, transportes, informática, química, petroquímica, farmacia, cosmética, construcción, tratamiento de aguas, metalurgia, confección, deportes, etc). En nuestras actividades cotidianas utilizamos constantemente productos químicos, cuya fabricación depende directa o indirectamente del cloro. La química del cloro crea bienestar y calidad de vida.

Por otra parte, la producción de potasa cáustica ha aumentado progresivamente desde hace ya varias décadas, en 1927 la producción mundial fue de 9000 toneladas, esta cifra se incremento a 99,000 ton en 1955. Y en el año de 1991, tan solo en USA, se produjeron 296,000 ton. Este incremento en la producción fue ocasionado por el aumento considerable en la demanda industrial, debido a las múltiples aplicaciones que con el paso del tiempo se le han encontrado [9].

El hidróxido de potasio es uno de los compuestos que tienen gran cantidad de aplicaciones industriales, por ejemplo: Como deshidratador para el secado de gases, como base en detergentes, en la refinación de petróleo, entre muchos otras aplicaciones.

En la actualidad, en nuestro país existe una gran escasez de tecnología nacional, en muchas áreas, incluidas entre ellas la electroquímica específicamente el área de la industria de cloro-álcali. Desde sus inicios CIDETEQ ha puesto especial interés en desarrollar tecnología para la producción de cloro e hidróxidos de metales alcalinos; debido a las implicaciones que esto conlleva: 1) Evitar la dependencia tecnológica. 2) Evitar la fuga de capitales, y 3) Promover la generación de empleos. Además de las implicaciones mencionadas se pretende darle a las empresas nacionales la posibilidad de competir con los productores extranjeros en un mejor nivel, en cuanto a la calidad y el precio de los productos.

El desarrollo de tecnología se compone de diversas etapas entre las que se encuentra: *El diseño*, donde se puede incluir desde la elección de las reacciones adecuadas, para el caso de la industria electroquímica, hasta la elección de los materiales y dimensionalización de los equipos a utilizar.

Otra etapa muy importante en el desarrollo tecnológico es *la caracterización* de los reactores, la cual incluye el conocimiento de estos así como los parámetros de operación a los cuales su funcionamiento es el mas adecuado y dan mejores rendimientos. En el caso de la industria electroquímica y mas específicamente en la industria cloro-álcali, los reactores son celdas electrolíticas.

Desde hace algunos años en CIDETEQ se ha iniciado un proyecto encaminado a dicho desarrollo, iniciando con estudios en celdas a escala laboratorio, para posteriormente llevar a cabo el escalamiento hasta llegar a la actual planta piloto; la cual cuenta con un reactor electrolítico de membrana de escala industrial.

En este trabajo hablaremos de la caracterización del reactor, o celda electrolítica, que consta de dos puntos fundamentales los cuales son: *la caracterización hidrodinámica y la caracterización electroquímica,* esto se vera mas ampliamente en el capitulo II.

La caracterización hidrodinámica. Incluye el estudio del comportamiento del electrolito en el interior de la celda, esto ayuda en gran medida a evaluar el diseño de la misma, para prevenir posibles problemas posteriores en lo que respecta a la acumulación de gases electrogenerados en su interior, ya que este problema es común en estos procesos. De esta forma se determinan algunos parámetros de operación, principalmente el caudal volumétrico al cual el reactor tiene el mejor comportamiento, es decir al cual presenta un comportamiento cercano al flujo pistón.

La caracterización electroquímica. En la que se incluye el estudio del consumo energético y la determinación de la eficiencia de la celda. Estos son dos parámetros muy importantes para evaluar la rentabilidad del proceso y de esta forma poder calcular la inversión necesaria para su desarrollo, así mismo el tiempo en el cual es posible recuperar dicha inversión.

Además esta caracterización ayuda a establecer otros parámetros de operación principalmente la densidad de corriente optima para aprovechar al máximo las materias primas y consumir la menor cantidad de energía posible. En el presente documento se muestran los resultados obtenidos en los aspectos arriba mencionados, los cuales se encuentran en el capitulo III.

Objetivos.

Este proyecto tiene sus inicios en CIDETEQ hace ya algunos años, partiendo de experimentaciones en celdas a nivel laboratorio. Posteriormente se llevo a cabo el escalamiento de los resultados obtenidos para llegar al diseño y la construcción de un prototipo industrial, del cual ahora es necesario conocer su funcionamiento. De lo anterior se desprenden los objetivos del presente trabajo :

Objetivo General.

El objetivo general de este proyecto es realizar la caracterización de la celda electrolítica de membrana para la producción de cloro y potasa. Con el fin de conocer el funcionamiento de las mismas en condiciones reales de operación.

Objetivos Específicos.

Dentro de los objetivos específicos de este trabajo se encuentran la caracterización hidrodinámica en flujo monofásico y bifásico. Así como la caracterización electroquímica.

La caracterización hidrodinámica en flujo monofásico, se realiza para conocer la influencia del caudal volumétrico en el tipo de flujo que se desarrolla en el interior de la celda. Mientras que en la caracterización hidrodinámica en flujo bifásico, se requiere conocer la influencia que tienen el caudal volumétrico y la corriente en el comportamiento hidrodinámico de dicha celda.

La caracterización electroquímica, se efectúa para determinar el consumo energético y la eficiencia de la celda.

III. Experimentación y resultados.

7 Caracterización Hidrodinámica.

Resultado de las etapas de diseño y escalamiento se tiene un prototipo de tamaño industrial, el cual debe ser caracterizado, de acuerdo a lo que se ha expuesto en los capítulos anteriores. Este prototipo de aquí en adelante lo llamaremos celda electrolítica para la producción de Cl_2 y KOH, dicha celda se expone con mas detalle en la sección 9.

Para realizar la caracterización completa de la celda electrolítica, fue necesario, en primera instancia, determinar el comportamiento del fluido en su interior. Para tal efecto y con el fin de determinar el caudal volumétrico adecuado se realiza la caracterización hidrodinámica en flujo monofásico, es decir sin la producción de gases en el interior de la celda.

Se construyo un prototipo que sirve de base para el reactor verdadero. El prototipo simula un reactor electroquímico para la producción electrolítica de cloro y potasa. Este simulador consta de dos placas de apriete de acrílico y en su interior tiene un promotor de turbulencia el cual se asemeja a las mallas de los electrodos, en la figura 7.1 se muestra un esquema de esta celda.

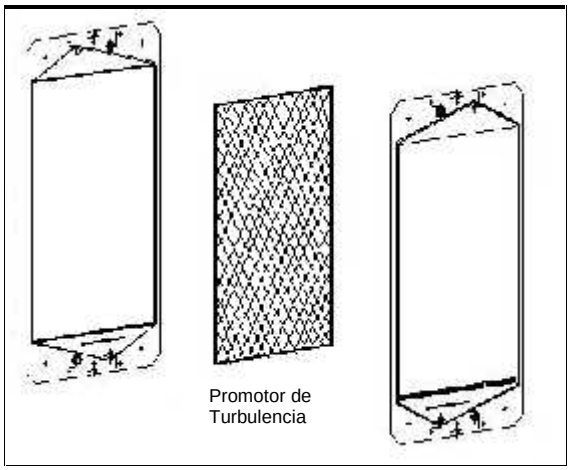


Figura 7.1 Esquema de la celda para pruebas hidrodinámicas en flujo monofásico

7.1 Diseño experimental.

Para llevar a cabo la caracterización hidrodinámica de la celda presentada en la figura 7.1, fue necesaria la utilización de una técnica estimulo-respuesta, en la cual se inyecta un trazador a la corriente del fluido a la entrada de la celda simulando un pulso o función Delta de Dirac, en este caso se usa una solución saturada de cloruro de sodio (NaCl), posteriormente se registra la señal de salida, que para este caso es la conductividad de la solución. Después se hace el tratamiento de los datos experimentales usando el modelo de dispersión axial de Levenspiel, analizado ya en el anexo I de este trabajo. Este modelo se describe mediante la siguiente ecuación:

$$C(t) = \frac{Pe^{1/2}}{2^2 (®^{-})^{1/2}} \exp\left[\frac{-Pe(1-^{-})^2}{4^{-}}\right] \tag{7.1}$$

en donde Pe es el numero de Peclet y θ es una relación adimensional de tiempo.

$$Pe = \frac{u * l}{D} \tag{7.2}$$

donde:

$$l = 4\left(\frac{ab}{2(a+b)}\right) \tag{7.3}$$

$$- = \frac{t}{2} \tag{7.4}$$

en la ecuación (7.2) *u* es la velocidad lineal del fluido, *l* es el largo característico del reactor y *D* es el coeficiente de dispersión axial. Para la ecuación (7.3) *a* es el ancho del canal y *b* es el gap. En la ecuación (7.4) *t* es el tiempo correspondiente a cada una de las muestras y ² es el tiempo de residencia promedio.

El inverso del numero de Péclet representa el grado de desviación del reactor respecto al flujo pistón, es decir que tan alejado se encuentra el perfil real de velocidades del perfil ideal, que para este caso es un perfil uniforme de velocidades.

7.1.1 Metodología (Flujo Monofásico).

El montaje experimental para llevar a cabo la caracterización consta de, un conductímetro “Taccusel” de frecuencia variable acoplado a una computadora personal mediante un software de adquisición de datos. En la figura 7.2 se muestra el acoplamiento de estos equipos.

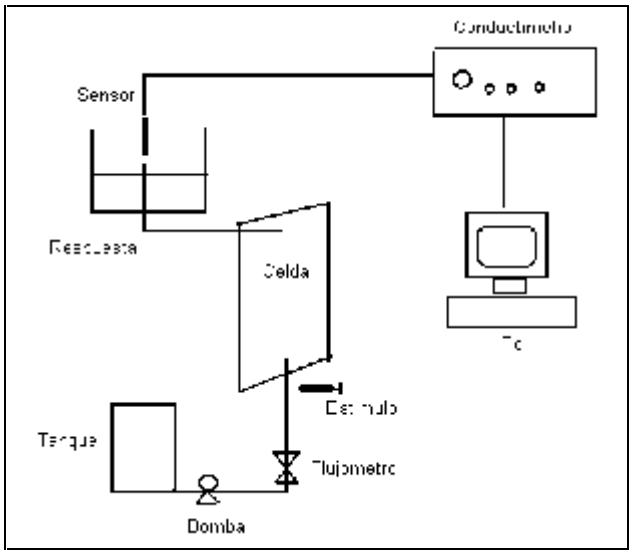


Figura 7.2 Esquema del acoplamiento de los equipos para la caracterización en flujo monofásico.

Los experimentos se realizan inyectando una solución saturada de sal, a la entrada de la celda. A la salida se registra la conductividad de la solución con el sensor, el cual envía la señal de variación de la conductividad al conductímetro. El software instalado en la computadora recibe la señal del conductímetro y la traduce en datos, los cuales quedan registrados en función del tiempo cada 0.25 seg. Posteriormente se almacena la información en la PC.

Todos los reactivos utilizados para la etapa experimental son de origen comercial. Como pulso marcador se emplea cloruro de sodio. Como disolvente se utiliza agua destilada. Las soluciones de cloruro de sodio se prepararan a una concentración de 5.6 molar (330 gramos/litro) en agua destilada.

Los experimentos se realizan a diferentes caudales volumetricos: 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5, 1.8, 2.1 y 2.25 m^3/h, las pruebas a estas velocidades se repiten 5 veces. Se inyectan 5 ml de la solución de cloruro a la entrada de la celda.

Con los datos obtenidos se construyen las graficas experimentales de conductividad vs tiempo, las cuales se normalizan y se comparan con el modelo de dispersión axial de Levenspiel (ver anexo I). En la tabla V se presenta el diseño de experimento para la realización de la caracterización hidrodinamica en flujo monofásico.

Tabla V. Diseño de experimentos para caracterizacion hidrodinámica.

Caudal (m3/hr)	**Repeticiones**	**Trazador**	**ml de trazador**
0.6	5	NaCl	5
0.9	5	NaCl	5
1.2	5	NaCl	5
1.5	5	NaCl	5
1.8	5	NaCl	5
2.1	5	NaCl	5
2.25	5	NaCl	5

7.2 Resultados y discusión.

7.2.1 Influencia del flujo en el ajuste de las curvas.

Para realizar las curvas experimentales y modelo, se lleva a cabo la normalización de los datos de acuerdo a lo que se presenta en el apartado 1.1 del anexo I. Las unidades en que se presentan las graficas son mS vs. Tiempo. Los mS son unidades de conductividad la cual se puede relacionar directamente con la concentración del trazador. Los resultados referentes a la influencia del flujo en el ajuste de las curvas, obtenidos en los experimentos planteados anteriormente son los siguientes:

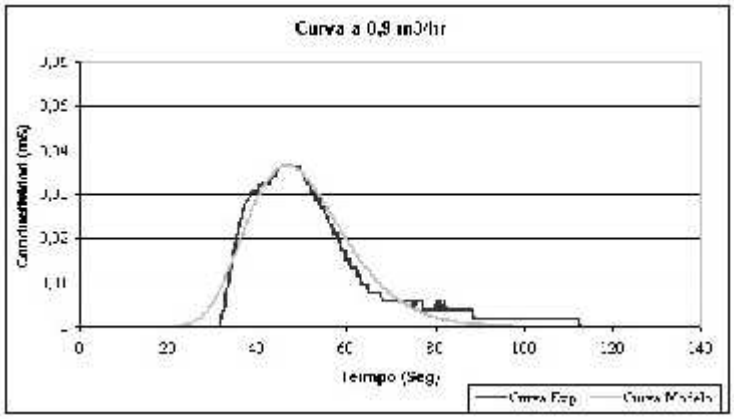


Figura 7.3 Curvas a 0.9 m^3/h

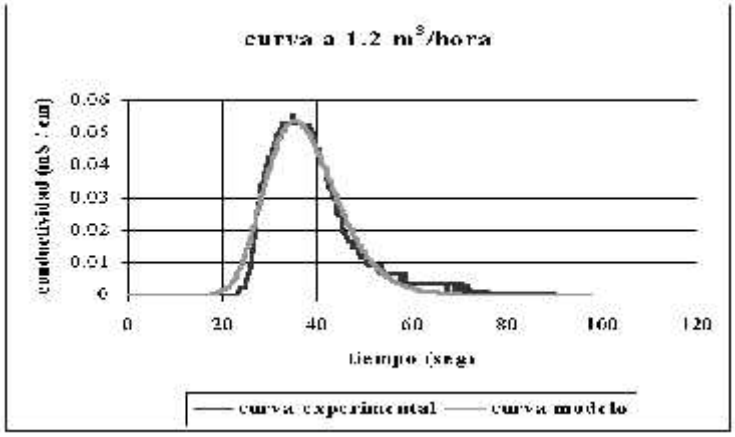


Figura 7.4 Curva a 1.2 m^3/h

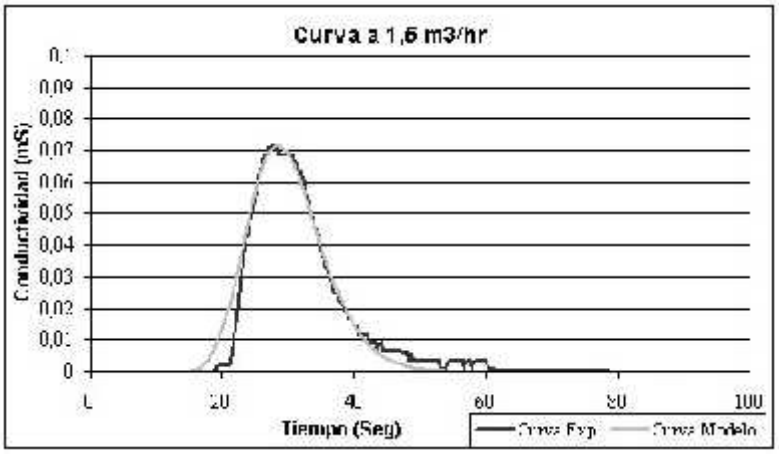


Figura 7.5 Curva a 1.5 m^3/h

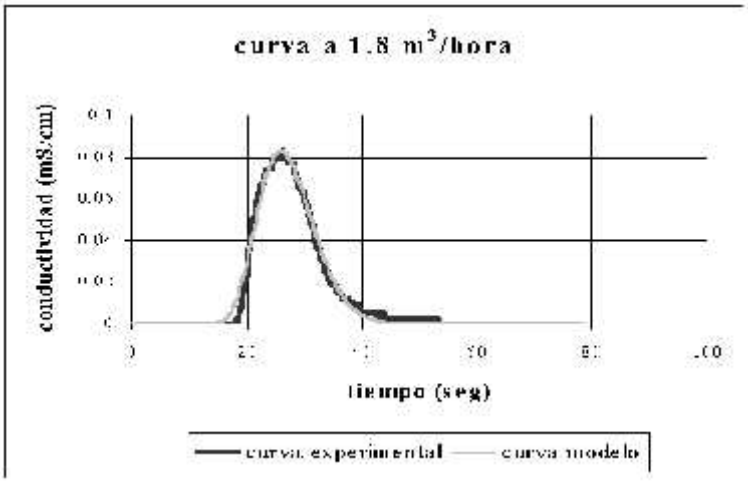


Figura 7.6 Curva a 1.8 m^3/h

En las figuras 7.3-7.6 se muestran las curvas obtenidas experimentalmente comparadas con las curvas predichas por el modelo, a distintos caudales volumétricos. Se puede apreciar que en todas las graficas la curva experimental se acerca bastante a la curva que predice el modelo de dispersión axial de Levenspiel, por lo que el modelo utilizado predice de manera aceptable lo que ocurre en el interior del reactor hidrodinámicamente.

Sin embargo la grafica en la que mas se asemejan las curvas es la que se muestra en la figura 7.4, es decir la correspondiente al caudal volumétrico de 1.2 m^3/h. Sin duda se puede deducir que es el caudal optimo, lo cual nos indica que es el flujo al cual el fluido en el interior de la celda electrolítica tiene el mejor comportamiento, es decir que se acerca bastante al perfil uniforme de velocidades o lo que se conoce como un “perfil chato”. Esto se observa en la sección 7.2.3.

7.2.2 Influencia del caudal en el tiempo de residencia.

Al hacer un análisis de las curvas experimentales presentadas en las figuras 7.3 a 7.6, se puede observar como al incrementar el caudal se reduce considerablemente el tiempo de residencia promedio, así como también se incrementa la intensidad de los picos, esto se observa de mejor manera en la figura 7.7, la cual muestra una comparación entre todas las curvas obtenidas experimentalmente a los diferentes caudales volumétricos.

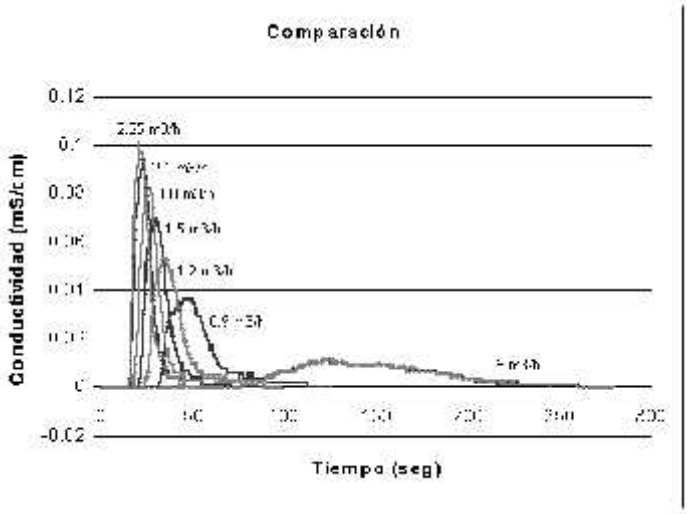


Figura 7.7 Comparación entre las curvas experimentales, todas las velocidades.

En la figura 7.8 se muestra la tendencia del tiempo de residencia al incrementar el caudal. De esto se puede concluir que al aumentar el caudal el tiempo de residencia se reduce de forma asintótica.

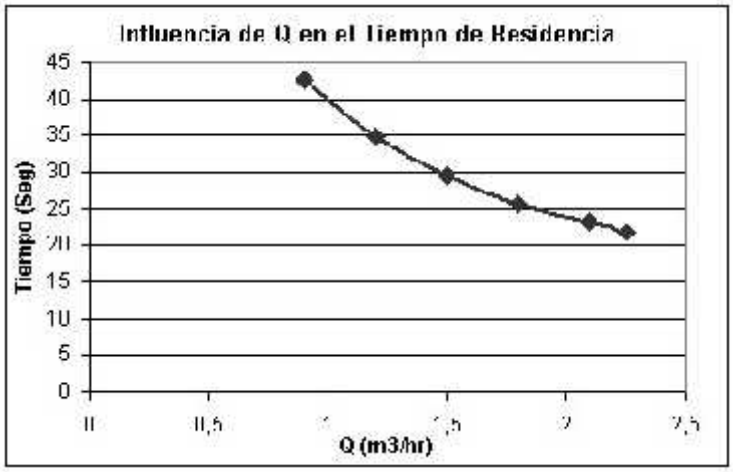


Figura 7.8 Tendencia del tiempo de residencia en flujo monofásico.

La tabla VI muestra los resultados obtenidos referentes al tiempo de residencia promedio y el coeficiente de dispersión axial para cada caudal volumétrico.

Tabla VI Tiempo de residencia promedio y coeficiente de dispersión.

Caudal (m3/hr)	2 **(seg)**	**Dx (cm2/seg)**
0.6	130.8	0.00043
0.9	47.42	0.00101
1.2	35.16	0.00117
1.5	29.44	0.00121
1.8	26	0.00128
2.1	23.2	0.00135
2.25	21.68	0.00141

7.2.3 Influencia del caudal sobre el modulo de dispersión.

En la figura 7.9 se muestran los resultados del modulo de dispersión.

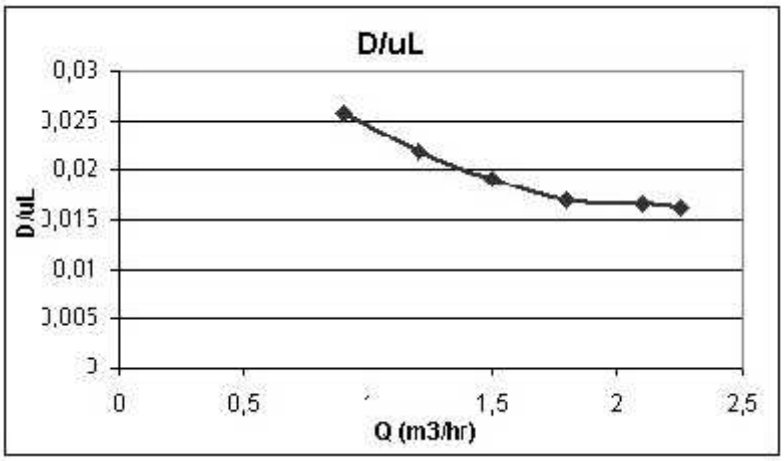


Figura 7.9 Modulo de Dispersión vs Caudal en flujo monofásico.

En esta grafica (Fig. 7.9) se aprecia como al incrementar el caudal volumétrico, el modulo de dispersión se reduce de manera asintótica.

De acuerdo a lo que se señala en el anexo I, si el modulo de dispersión tiende a cero el flujo que se tiene en el interior del reactor se acerca a un flujo pistón. Los valores experimentales en este caso nos indican una desviación media del flujo pistón. En la tabla VII se indican los diferentes grados de desviación con respecto al flujo pistón, de acuerdo con el valor de D/uL.

Tabla VII. Grado de desviación respecto al flujo pistón.

D/uL	Grado de desviación
$\rightarrow 0$	Flujo Pistón
0.002	Desviación Pequeña
0.025	Desviación Intermedia
0.2	Desviación Grande
$\rightarrow \propto$	Flujo Perfectamente Mezclado

En la tabla VIII se nota claramente que al incrementar el caudal el comportamiento del fluido se acerca mas al flujo pistón, a pesar de esto, cabe señalar que las curvas obtenidas experimentalmente a caudales altos tienen un error mayor que las curvas obtenidas a caudales medios con respecto a las curvas modelo. De ahí que al comparar ambos tipos de curvas se llegue a la conclusión que los mejores resultados se presentan a un caudal de 1.2 m^3/hr.

Tabla VIII. Coeficiente de dispersión axial,
% de error y Módulo de dispersión.

Caudal (m3/hr)	**Dx (cm2/seg)**	**Error(%)**	**D/uL**
0.3	0.00043	14	0.0298
0.9	0.00101	12	0.0258
1.2	0.00117	10	0.0219
1.5	0.00121	12	0.019
1.8	0.00128	13	0.017
2.1	0.00135	13	0.0165
2.25	0.00141	15	0.0162

En la tabla anterior se presentan también, los resultados de la comparación entre las integrales de las curvas experimental y modelo; estas se obtuvieron mediante los métodos de integración numérica del trapecio y simpson 1/3, obteniéndose resultados similares entre si. [24]

En la tabla IX, se muestra el promedio de los resultados obtenidos experimentalmente para el caudal volumétrico de 1.2 m^3/h. En ella se encuentran el caudal volumétrico en m^3/h, el numero de Péclet y el coeficiente de dispersión axial en m^2/seg.

Tabla IX Tabla de resultados

Qv (m^3/hr)	Pe	D_{ax2}(m^2/seg.)
1.2	46	0.00117
1.2	46	0.00117
1.2	46	0.0012
1.2	45	0.00118
1.2	46	0.00114
promedio	45.8	0.00117

De lo anterior se deduce que el prototipo tiene un aceptable comportamiento hidrodinámico a un caudal volumétrico de 1.2 m^3/h. Por lo cual se asegura una excelente distribución de la especie electroactiva en el interior de la celda y con ello el mejor aprovechamiento de la corriente utilizada para la electrólisis.

Por otra parte, al ser este un caudal volumétrico relativamente elevado, se espera con esto evitar lo mas posible la acumulación de gases en el interior de la celda, de esta forma evitar el aumento en el voltaje de celda debido al aumento de la resistencia en el interior por la acumulación de los mismos.

7.2.4 Influencia del caudal en el coeficiente de dispersión axial.

En lo que respecta al coeficiente de dispersión los resultados obtenidos se presentan en la figura 7.11.

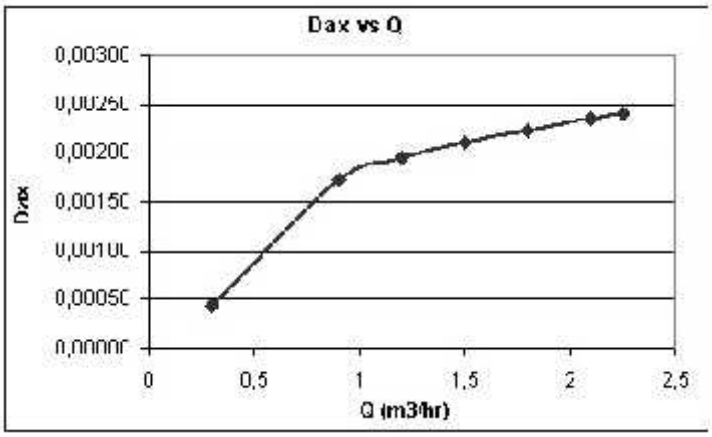


Figura 7.11 Coeficiente de dispersión axial vs caudal en flujo monofásico.

El coeficiente de dispersión indica el grado de retromezclado que hay en el interior del reactor. Por lo tanto de esta grafica se puede deducir que al aumentar el caudal también se aumenta el grado de retromezclado de las soluciones y tiende a un limite.

Es decir, que al trabajar a caudales elevados las soluciones se encuentran en constante agitación, por lo cual se promueve la transferencia de masa en y hacia el electrodo.

En otros estudios realizados en CIDETEQ se ha demostrado que al incrementar el coeficiente de dispersión axial también aumenta el coeficiente de transferencia de masa, lo cual beneficia el funcionamiento de la celda, ya que con esto la corriente eléctrica aplicada se aprovecha al máximo.

8 Flujo Bifásico.

8.1 Descripción del prototipo industrial.

Con los datos anteriores, se construye un prototipo industrial de una celda electrolítica de membrana para la producción de cloro e hidróxido de potasio. En la figura 8.1 se muestra un esquema de los componentes de la celda y el orden en que se encuentran en el interior de la misma.

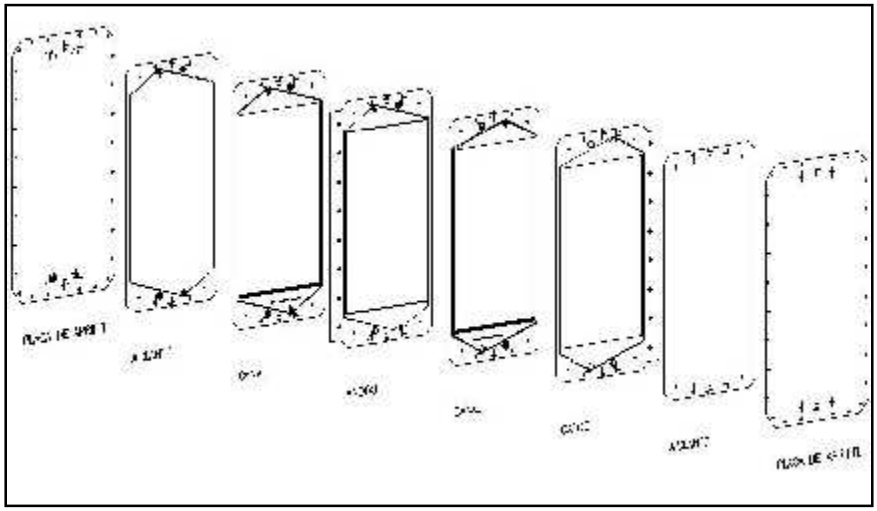


Figura 8.1 Esquema de la celda para Cl_2 y KOH.

La celda esta compuesta por dos placas de apriete, enseguida dos placas aislantes, entre ellas un canal anódico o distribuidor de flujo, un ánodo DSA para cloro, unido a el una membrana de intercambio catiónico, un canal catódico y un cátodo para hidrógeno. La celda tiene las siguientes dimensiones, 1.80 m de altura, 1.03 m de ancho, los electrodos tienen un área efectiva de 0.88 m^2. En la figura 8.2 se muestra una fotografía de la celda ensamblada.

Figura 8.2 Fotografía de la celda para Cl_2 y KOH ensamblada.

8.2 Componentes de la celda.

- **Placas de apriete.** Las placas de apriete son de acero, con las siguientes dimensiones, 1.80 x 1.03 m, y un espesor de 0.015 m.

- **Aislantes.** Los aislantes son dos placas de polipropileno perforadas y roscadas para permitir la conexión de la tubería

- **Distribuidores de flujo.** Estos son dos canales de polipropileno diseñados de forma tal que permitan el paso de los fluidos, así como su adecuada distribución.

- **Ánodo.** Este es un electrodo DSA para cloro, cuya característica principal es la de favorecer la reacción de oxidación del cloro y evitar lo mas posible la de oxigeno. En la superficie de este electrodo se promueve la formación de burbujas de cloro.

- **Cátodo**. Es un electrodo de acero inoxidable, que favorece la reacción de reducción de hidrógeno en medio alcalino formando burbujas en su superficie.

- **Membrana de intercambio catiónico**. Esta membrana tiene la capacidad de permitir el paso de los cationes, en este caso el K^+. En la figura 8.3 se muestra la membrana ensamblada en la celda.

Figura 8.3 Membrana de Intercambio catiónico.

8.3 Electrólisis de salmuera y formación de KOH.

Las materias primas utilizadas en esta celda son: Cloruro de potasio comercial (KCl) saturado e hidróxido de potasio (KOH) diluido con agua. En el canal anódico entra el KCl, mientras que en el compartimento catódico ingresa el KOH.

Al imponer cierta densidad de corriente, el KCl se electroliza a la vez que el cloruro (Cl^-) se oxida produciendo cloro (Cl_2) en forma de gas.

En el ánodo $$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$$

En el lado catódico, se produce la reducción del H^+ para producir el H_2 también en forma de gas.

En el cátodo $$2H_2O + 2e^- \Leftrightarrow H_2 + 2OH^-$$

En el canal anódico existe entonces un exceso de K^+, este migra a través de la membrana hacia el compartimento catódico para reaccionar con los OH^- libres que quedan en exceso después de la reducción de H^+. En la figura 8.4 se muestra un esquema de lo que ocurre en el interior de la celda.

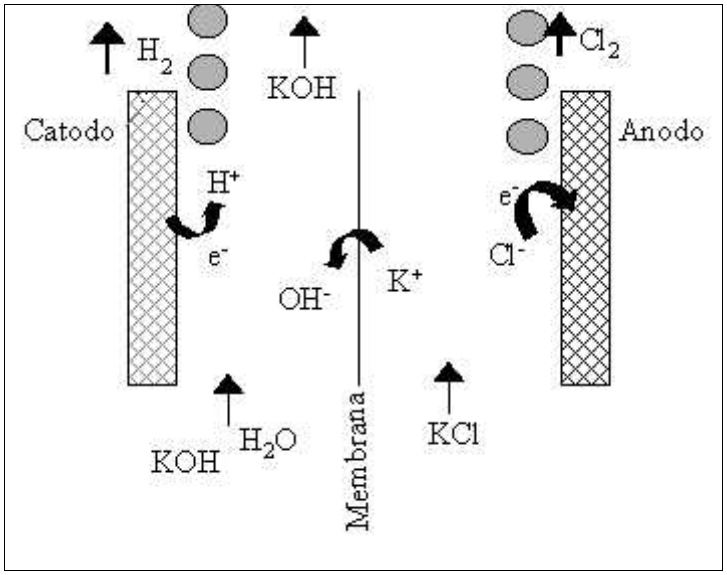


Figura 8.4 Esquema de las reacciones en el interior de la celda.

La reacción global es la siguiente:

$$2KCl + 2KOH + 3H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + H_2O + 4KOH$$

Las reacciones secundarias que podrían competir con las mencionadas anteriormente son:

En el ánodo: $2O^{-} - 2e \rightarrow O_2$

Y en el cátodo: $2M^{+} + 2e^{-} \rightarrow M_2 \downarrow$

Estas son solo algunas de las reacciones parásitas posibles.

9 Diseño experimental (Flujo Bifásico).

Puesto que ya se conoce el comportamiento hidrodinámico en flujo monofásico, es necesario ahora conocer el comportamiento de la celda en flujo bifásico. La caracterización hidrodinámica en flujo bifásico, se realiza directamente en la celda electrolítica para la producción de Cl_2 y KOH en operación, con el fin de verificar la influencia que los gases electrogenerados en su interior puedan tener sobre el perfil de velocidades determinado previamente en la caracterización en flujo monofásico.

Dos aspectos muy importantes a considerar para el desarrollo de dicha caracterización son, la influencia de la densidad de corriente y la influencia del caudal volumétrico en el comportamiento hidrodinámico de la celda. Como ya se comento en la sección 4.2 de este trabajo, se considera que estos son los factores que mas influyen en el diámetro de desprendimiento de las burbujas de gas que se generan en los electrodos.

Además se debe tomar en cuenta que la acumulación de gases, en algunas zonas del interior de la celda, aumenta el voltaje de celda provocando con ello el aumento en el consumo energético, al mismo tiempo que reduce la eficiencia del reactor debido a la mala distribución de la corriente.

Por lo tanto es muy importante determinar la velocidad de flujo adecuada, con la cual debe operar la celda sin tener problemas con las burbujas pero respetando siempre el perfil uniforme de velocidades.

Esta caracterización también se llevo a cabo utilizando el método de dispersión axial de Levenspiel, el cual ya se ha descrito anteriormente, así como los parámetros que lo componen. Para tal efecto se utiliza una técnica de estimulo-respuesta, similar a la utilizada en la caracterización hidrodinámica en flujo monofásico. El trazador utilizado es KCl saturado, para tener una mayor conductividad que la que tiene el anolito que es KCl a 300 gr/Lt.

9.1 Resultados y Discusión.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en las pruebas hidrodinámicas en flujo bifásico, para tres diferentes densidades de corriente impuestas en la celda electrolítica construida por CIDETEQ. Primeramente se presentan las comparaciones de los datos obtenidos experimentalmente en las pruebas estimulo-respuesta, con las curvas obtenidas mediante el modelo de dispersión axial de Levenspiel.

La celda se opera bajo las siguientes condiciones:

- Concentración de entrada KCl = 300 gr/lt.
- Concentración de entrada KOH = 25 %
- Temperatura = 80 ºC
- KCl pH = 4
- Caudal Q = 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 y 1.8 m^3/hr.
- Intensidad de Corriente = 1000, 2000 y 3000 A. Correspondientes a las siguientes densidades de corriente = 1.13, 2.27 y 3.41 KA/m^2.

En la tabla X se presenta el diseño experimental de la caracterización hidrodinámica en flujo bifásico.

Tabla X. Diseño experimental para la caracterización hidrodinámica en flujo bifásico.

Caudal (m3/hr)	**Corriente (KA)**	**Temperatura (ºC)**	**pH KCl**	**Conc. KCl (gr/lt)**	**Conc. KOH (%)**
0.6	1, 2 y 3	80	4	300	25
0.9	1, 2 y 3	80	4	300	25
1.2	1, 2 y 3	80	4	300	25
1.5	1, 2 y 3	80	4	300	25
1.8	1, 2 y 3	80	4	300	25

9.1.1 Influencia del caudal en el ajuste de las curvas y en el tiempo de residencia promedio a corriente constante.

9.1.1.1 i = 1000 A.

Para elaborar las curvas que a continuación se presentan, se sigue el mismo proceso de normalización mencionado anteriormente, el cual se encuentra en el apartado 1.1 del anexo I. En las figuras 9.1 a 9.3 se muestran las graficas correspondientes a una densidad de corriente de 1.13 KA/m^2 y para los caudales de 0.6, 1.2 y 1.8 m^3/hr.

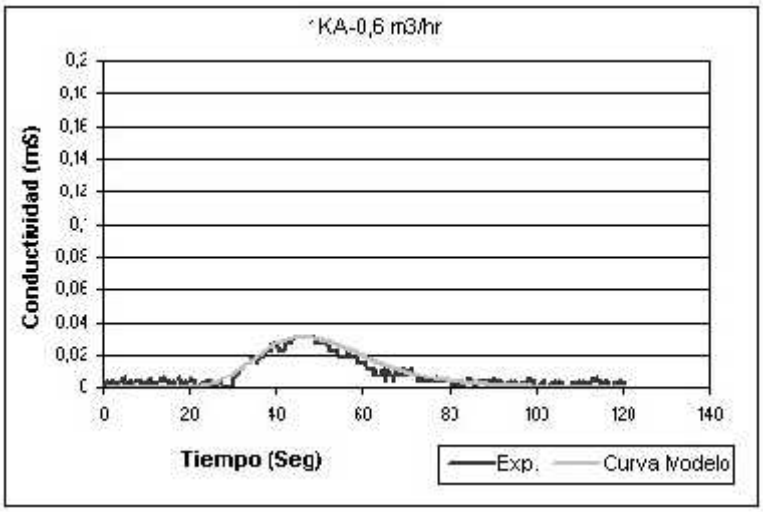


Figura 9.1 Curva Exp. Vs Modelo para 0.6 m^3/hr. A 1.13 KA/m^2

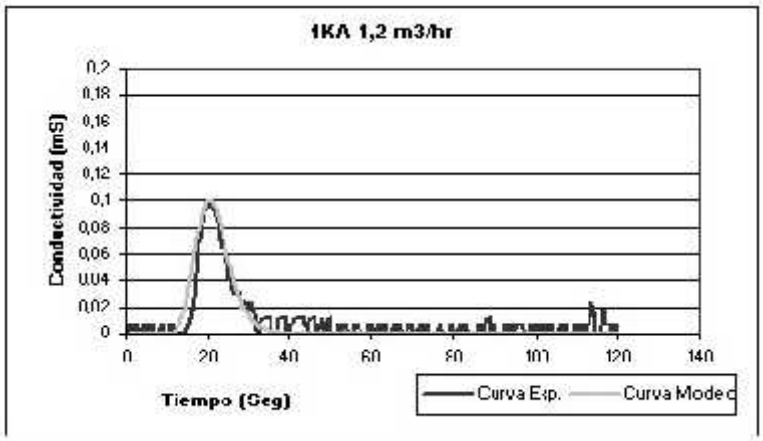


Figura 9.2 Curva Exp. Vs Modelo para 1.2 m^3/hr.

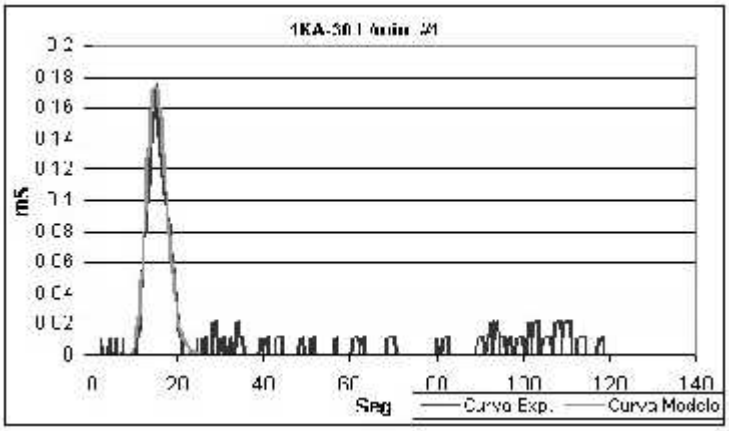


Figura 9.3 Comparación Curva Exp vs Modelo para 1.8 m^3/hr

En las figuras anteriores (9.1, 9.2 y 9.3), se puede observar como a medida que se incrementa el caudal volumétrico se reduce el tiempo de residencia, la tendencia que tiene el tiempo de residencia respecto al caudal es similar a la que se presenta en flujo monofásico, es decir al aumentar el caudal el tiempo decrece. Esto se ilustra de mejor manera en la figura 9.4, que muestra la tendencia y en la figura 9.5 se presenta la comparación entre los diferentes flujos a los cuales se opera la celda a una densidad de corriente de 1.13 KA/m^2.

Lo mas importante a destacar en las graficas anteriores es que a medida que se aumenta el caudal, el ajuste entre ambas curvas mejora, incluso se nota que el ajuste es mejor en flujo bifásico que el que se presento en flujo monofásico.

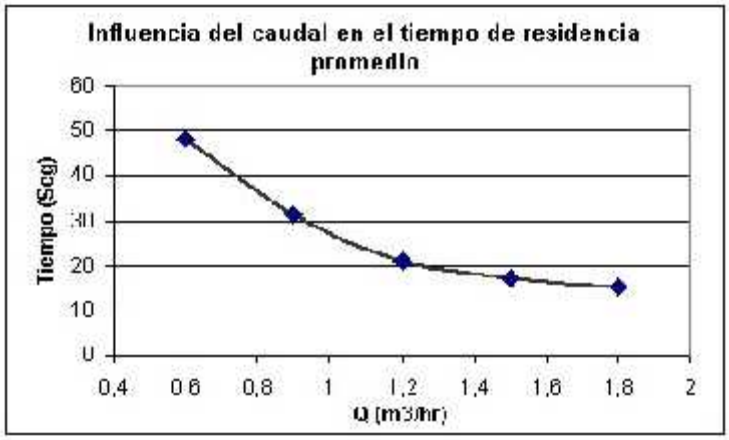


Figura 9.4 Tendencia del tiempo de residencia promedio respecto al caudal para *i*=1KA

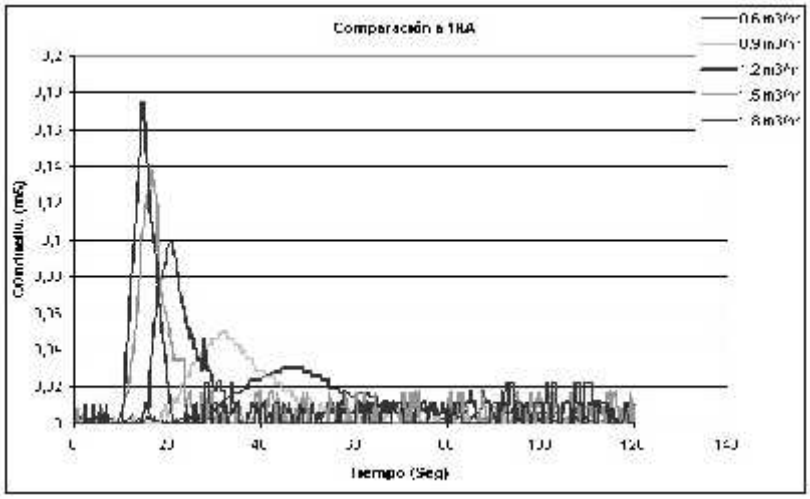


Figura 9.5 Comparación a los diferentes caudales volumétricos para 1.13 KA/m^2.

9.1.1.2 i = 2000 A.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización hidrodinámica en flujo bifásico operando la celda a una densidad de corriente de 2.27 KA/m^2 para los diferentes caudales antes mencionados. En las figuras 9.6 a 9.8 se observa el ajuste de las curvas experimental con la curva modelo para tres distintos flujos.

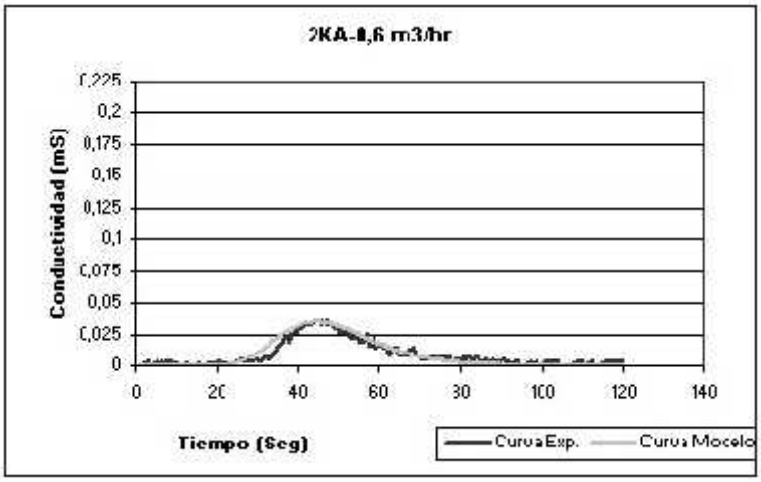


Figura 9.6 Comparación Experimental vs modelo a 0.6 m^3/hr.

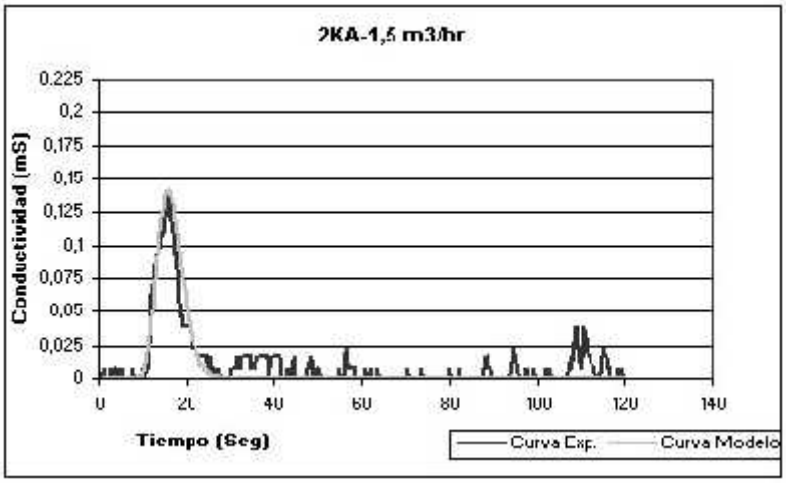


Figura 9.7 Comparación Experimental vs modelo a 1.5 m^3/hr.

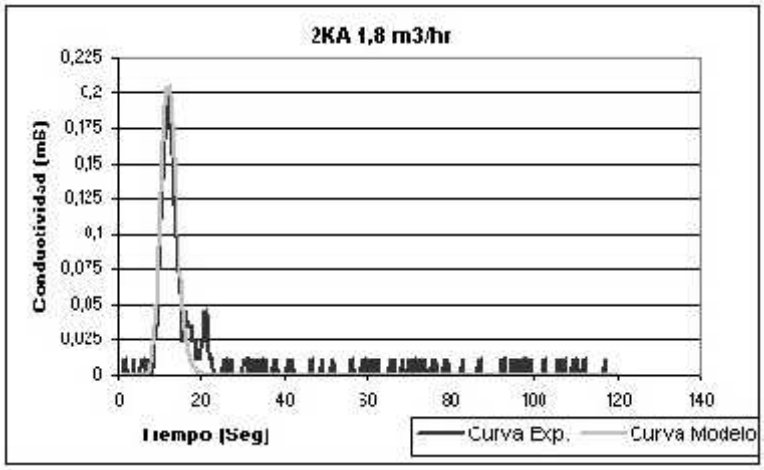


Figura 9.8 Comparación Experimental vs modelo a 1.8 m^3/hr

En estos casos también se observa que se encuentran muy cercanas ambas curvas lo cual indica que el modelo también predice lo que ocurre en la celda bajo estas condiciones, esto se acentúa a medida que se incrementa el caudal y de igual forma que en los resultados anteriores el ajuste de las curvas es mejor que en flujo monofásico. Al incrementar el caudal la hidrodinámica de esta se acerca al flujo pistón, sin embargo a estos flujos el tiempo de residencia se reduce. Como se puede ver en la figura 9.9 y en la figura 9.10 donde se presenta la tendencia que tiene el tiempo de residencia a medida que se incrementa el caudal.

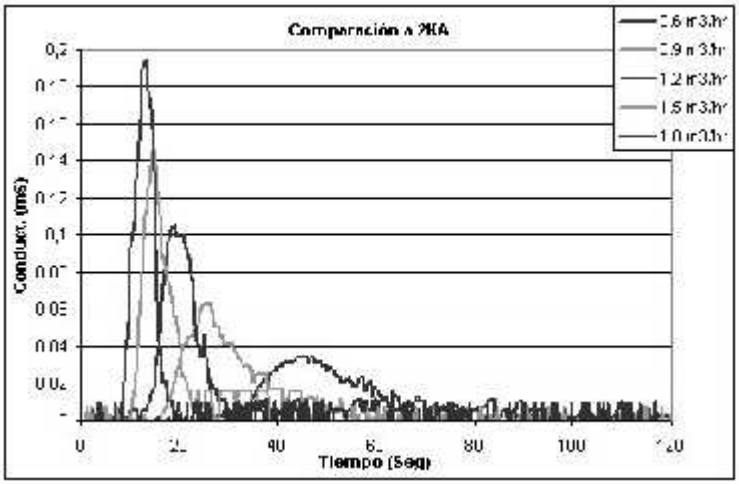


Figura 9.9 Comparación entre las curvas experimentales a 2.27 KA/m^2.

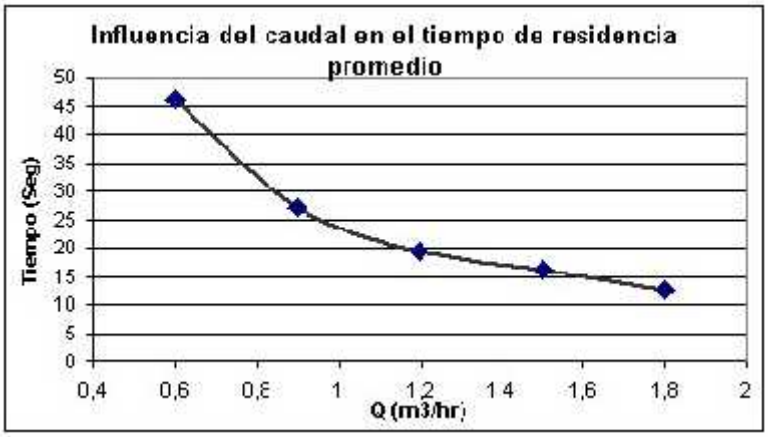


Figura 9.10 Tendencia del tiempo de residencia promedio respecto al caudal, para *i* = 2 KA

9.1.1.3 i = 3000 A.

Finalmente se tienen los resultados obtenidos en la experimentación bajo las condiciones ya mencionadas pero a una densidad de corriente de 3.41 KA/m^2. La experimentación se realiza, de igual forma que en las etapas anteriores, con la celda en operación; se hace la inyección del trazador y se registra su señal a la salida. En las figuras 9.11 a 9.13 se muestran algunas de las curvas obtenidas mediante esta técnica y su comparación con el modelado de los datos.

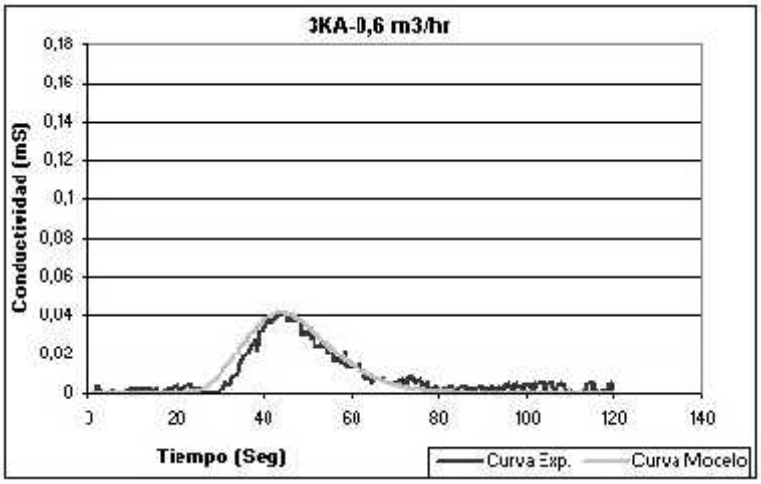


Figura 9.11 Comparación Experimental vs modelo a 0.6 m^3/hr.

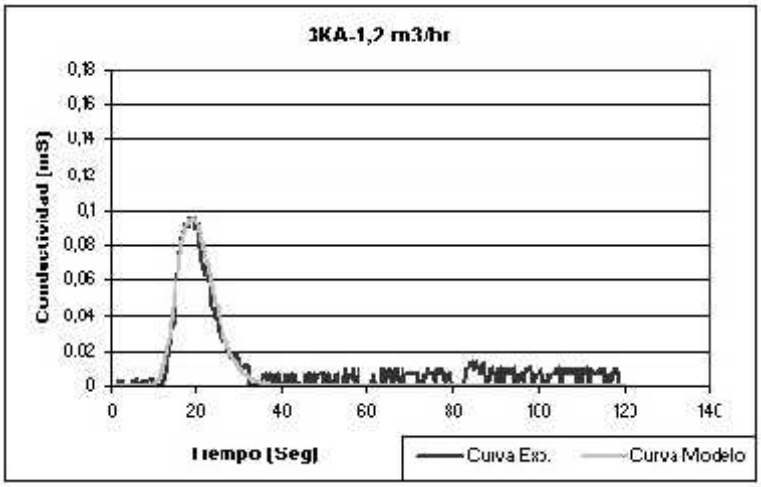


Figura 9.12 Comparación Experimental vs modelo a 1.2 m^3/hr.

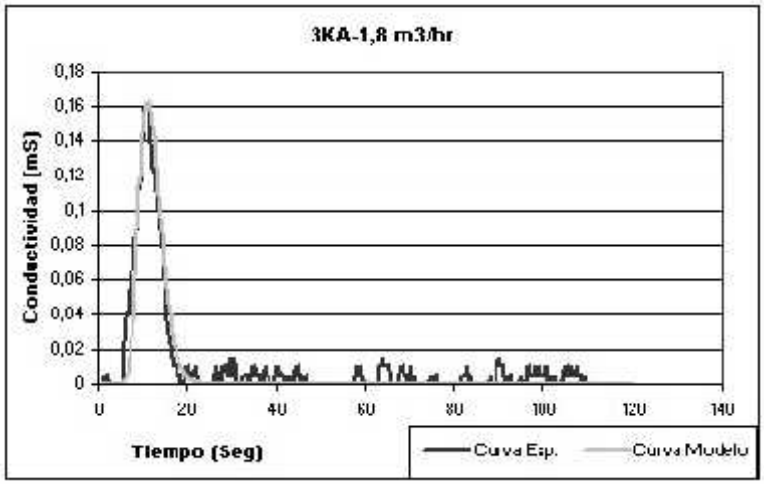


Figura 9.13 Comparación Experimental vs modelo a 1.8 m^3/hr.

En estas graficas se observa, al igual que en las anteriores, un excelente acercamiento de las curvas experimentales con lo que predice el modelo, y de la misma manera entre mayor sea el caudal volumétrico el tiempo de residencia se reduce y la diferencia entre las dos curvas es menor. En la figura 9.15 se presenta la comparación de las curvas obtenidas experimental mente a los diferentas caudales a una densidad de corriente de 3.41 KA/m^2 y en la figura 9.16 la tendencia que sigue el tiempo de residencia debido a la influencia del caudal volumétrico.

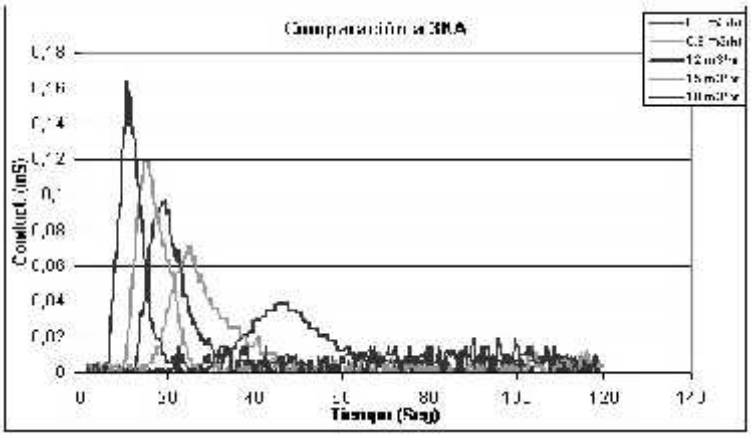


Figura 9.15 Comparación entre las curvas experimentales a 3.41 KA/m^2.

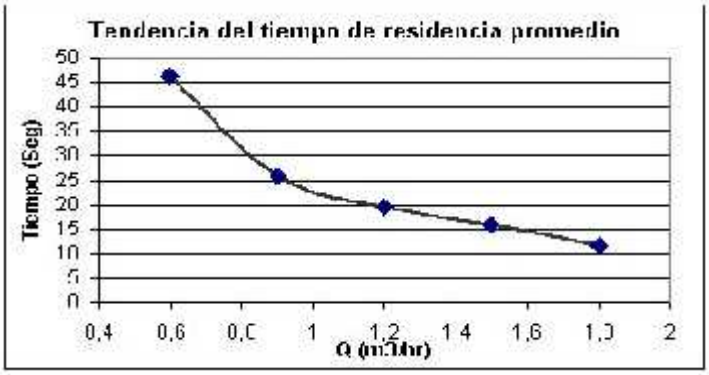


Figura 9.16 Tendencia del tiempo de residencia respecto al caudal, para *i* = 3KA

De lo anterior se puede deducir que el modelo de dispersión axial de Levenspiel predice de manera adecuada el comportamiento hidrodinámico en flujo bifásico de la celda para Cl_2 y KOH. También se puede apreciar que no existen zonas de alta o baja velocidad lo cual reduce las posibilidades de acumulación de gases en el interior y confirma un diseño adecuado para el flujo de los líquidos y gases en la celda.

Sin embargo es probable que existan zonas muertas, es decir zonas en las cuales el liquido no fluye, esto podría reducir el espacio por el cual el fluido debe pasar, lo cual reduciría el tiempo de residencia promedio.

En la tabla XI se presenta una comparación entre el tiempo de residencia teórico estimado y el tiempo de residencia promedio real, de esta forma se puede deducir si existen o no zonas muertas.

Tabla XI. Comparación entre el tiempo estimado y el real.

Q (m3/seg)	***u (cm/seg)***	***Tiempo Teórico***	***Tiempo Real Mono***	***Tiempo Real 1KA***	***Tiempo Real 2KA***	***Tiempo Real 3KA***
0.6	3.43	46.66	130	48.25	46	46.5
0.9	5.14	31.10	47.42	31.33	27.17	25.83
1.2	6.86	23.33	35.16	21.17	19.5	19.5
1.5	8.57	18.66	29.44	17.17	16.17	15.75
1.8	10.29	15.55	26	15.17	12.58	11.67
		Diferencias	278.64%	103.42%	98.59%	99.67%
			152.46%	100.73%	87.35%	83.04%
			150.72%	90.75%	83.59%	83.59%
			157.75%	92.00%	86.64%	84.39%
			167.18%	97.54%	80.89%	75.04%

Como se puede observar en la tabla anterior, en términos generales, existe quizás una pequeña zona muerta. Sin embargo en flujo monofásico, lo que hay son zonas de baja velocidad como se observo en las graficas correspondientes, y se comprueba al observar que el tiempo real es mucho mayor que el estimado. En cambio en flujo bifásico el acercamiento entre los tiempos estimado y real se encuentran muy cercanos, lo cual indica que de haber zonas muertas serán muy pequeñas. Esto puede estar propiciado por el volumen de gas que hay en el interior del reactor, porque al incrementar la densidad de corriente el tiempo real se reduce, es decir que hay mayor cantidad de gas en la celda a mayor densidad de corriente.

Por todo lo anterior y lo mostrado en las graficas correspondientes al tiempo de residencia, se puede deducir que de existir zonas muertas en el interior del reactor estas o la influencia que puedan tener en la hidrodinámica del reactor son despreciables.

9.2 Influencia de la corriente y el caudal volumétrico en el coeficiente de dispersión axial y el tiempo de residencia.

En la tabla XII se presentan los datos obtenidos en cuanto al coeficiente de dispersión axial se refiere, para todos los caudales volumétricos y densidades de corriente.

Así mismo en dicha tabla se encuentras los resultados del modulo de dispersión, es decir que tan cerca o que tan lejos se encuentra la celda del flujo pistón. Además se incluyen los resultados en cuanto al numero de Péclet se refiere.

Tabla XII Resultados Experimentales Hidrodinámica en Flujo Bifásico.

Corriente 1000 A				
Q (m3/hr)	**Tiempo (seg)**	**D/uL**	**Dax. (m2/seg)**	**Pe**
0,6	48,25	0,0377	0,00133	26.5
0,9	31,33	0,0295	0,0016	33.92
1,2	21,17	0,0182	0,00146	55
1,5	17,17	0,0149	0,00148	67.17
1,8	15,17	0,0117	0,00131	86
Corriente 2000 A				
Q (m3/hr)	**Tiempo (seg)**	**D/uL**	**Dax. (m2/seg)**	**Pe**
0,6	46	0,0332	0,00123	30.17
0,9	27,17	0,0268	0,00168	34.94
1,2	19,5	0,02	0,00173	50.67
1,5	16,17	0,016	0,00166	63.67
1,8	12,58	0,013	0,00171	79.17
Corriente 3000 A				
Q (m3/hr)	**Tiempo (seg)**	**D/uL**	**Dax. (m2/seg)**	**Pe**
0,6	46,5	0,0244	0,00089	41
0,9	25,83	0,0241	0,00159	41.42
1,2	19,5	0,0236	0,00206	42.33
1,5	15,58	0,0233	0,00254	43
1,8	11,67	0,0222	0,00324	45.17

9.2.1 Influencia de la corriente en el tiempo de residencia promedio.

De acuerdo a lo que se presenta en la tabla XI, en lo referente al tiempo de residencia promedio, conforme se aumenta el caudal volumétrico el tiempo se reduce, esto se observa mejor en la figura 9.17 en la que se incluye los resultados en flujo monofásico, para hacer la comparación. El tiempo de residencia en ambos flujos tienen el mismo orden de magnitud pero en flujo bifásico es mas bajo que en monofásico.

En flujo monofásico, es decir a I = 0, el tiempo de residencia disminuye al aumentar el caudal. Sin embargo comparando el tiempo de residencia al imponer una corriente, este parámetro se reduce un 40% respecto al tiempo en flujo monofásico. Además al incrementar la corriente, a un mismo caudal volumétrico, el tiempo se reduce y tiende a un limite. Lo anterior evidencia la influencia del gas en el tiempo de residencia.

Esto se ejemplifica mejor en la grafica presentada en la figura 9.18, en la cual se hace la comparación del tiempo de residencia promedio contra la densidad de corriente, a tres diferentes caudales.

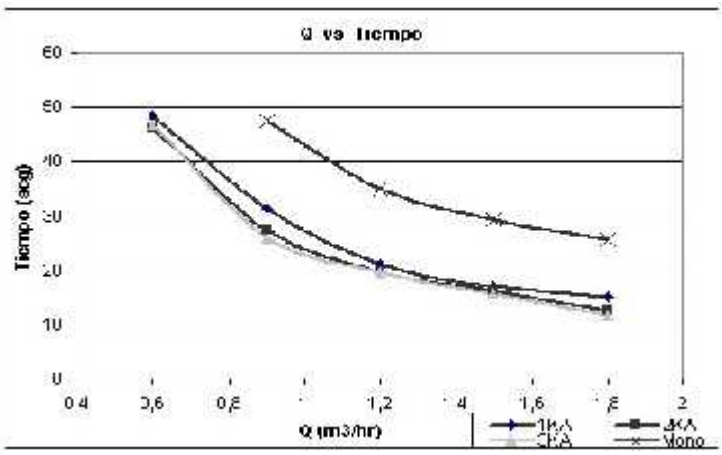


Figura 9.17 Caudal vs Tiempo de residencia en flujo mono y bifásico.

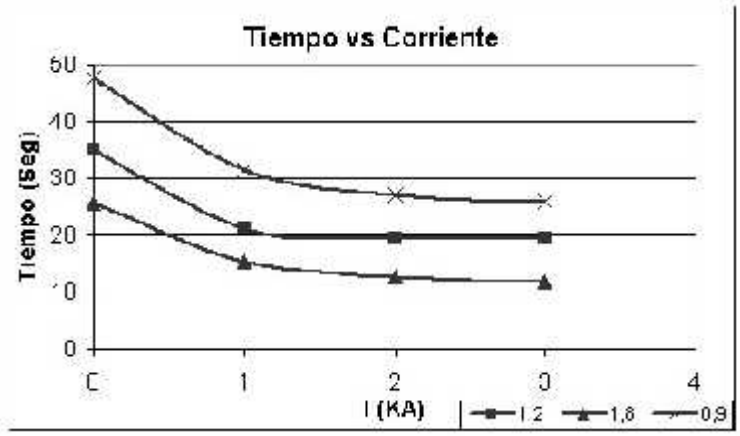


Figura 9.18 Tiempo vs Corriente en flujo mono y bifásico.

La diferencia que existe entre los tiempos de residencia del flujo monofásico y el flujo bifásico es considerable ya que es casi de un 40 %, sin embargo en flujo bifásico no existen diferencias notables entre los tiempos medidos a las diferentes intensidades de corriente, a las cuales se llevo a cabo la experimentación.

Por lo tanto, se concluye que la corriente tiene una influencia notable en el tiempo de residencia promedio, lo cual también incluye la influencia del gas sobre el comportamiento hidrodinámico de la celda electrolítica.

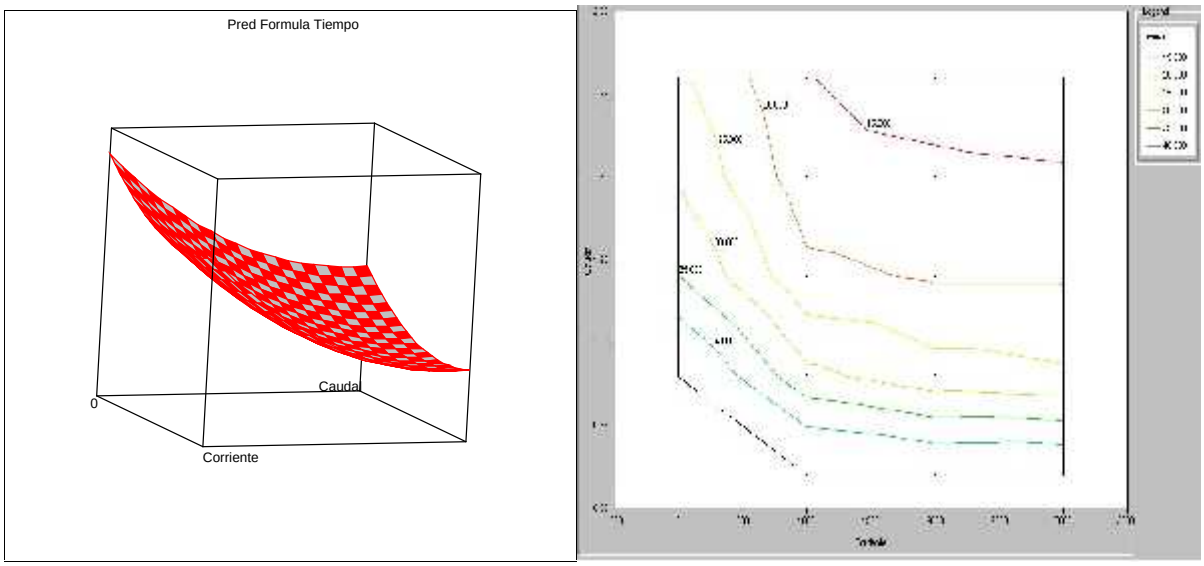


Figura 9.19 Tiempo de residencia en 3D y su proyección en un plano

En la figura 9.19 se presenta una grafica en 3 dimensiones y si respectiva proyección en un plano (en el anexo IV se pueden ver esta figura amplificada), donde se muestra la influencia del caudal y la corriente sobre el tiempo de residencia. Con la elaboración de esta grafica fue posible deducir un modelo matemático para predecir el comportamiento del tiempo de residencia, dicho modelo se muestra continuación:

$$\hat{t} = 57.081091 - 0.004481(i) - 3.1x10^{-6}(i^2) - 25.37008(Q) + 26.146253(Q)^2 \quad (9.1)$$

En este modelo, $\hat{t}$ es el tiempo predicho por el mismo para las determinadas condiciones de corriente y caudal. Este tiempo tiene un porcentaje de acercamiento con los datos experimentales de 96.8%. En el se puede apreciar que la variable de mayor influencia es el caudal.

9.2.2 Influencia de la corriente y el caudal en el módulo de dispersión.

En las figuras 9.20 se incluye la grafica que contiene los resultados del módulo de dispersión (D/uL), para el flujo mono y bifásico.

Si D/uL tiende a 0 se tiene un flujo pistón y si tiende a infinito se tiene un flujo perfectamente mezclado. Por otra parte si D/uL = 0.025 se tiene una desviación media con respecto al flujo pistón, pero se considera que se tiene un flujo pistón, ya que para tener una desviación grande se requiere que D/uL adquiera valores superiores a 0.2. (Ver anexo I y Tabla VII).

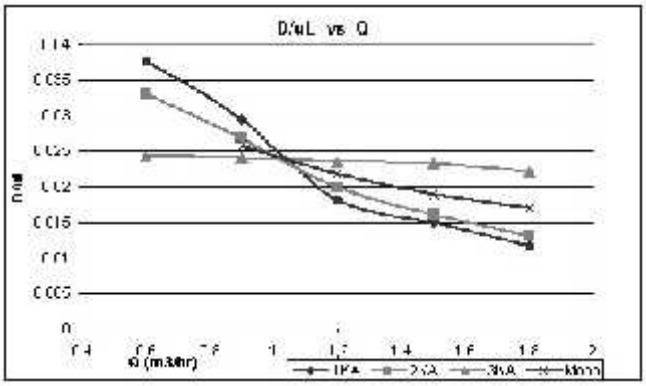


Figura 9.20 módulo de dispersión con respecto al flujo pistón.

En la figura 9.20 se aprecia que en flujo monofásico al incrementar el caudal, se reduce el módulo de dispersión, es decir que este es inversamente proporcional al caudal. Pero en flujo bifásico existen dos comportamientos, el primero, si la corriente aumenta el módulo se reduce, para un mismo caudal y esto se presenta a caudales volumétricos bajos. El segundo, al aumentar el caudal todas las curvas tienen un punto de inflexión y después de ese punto se presenta el segundo comportamiento, donde al aumentar la corriente aplicada se incrementa también el módulo de dispersión y tiende a un limite.

De acuerdo a lo que se muestra en la Figura 9.20 y lo mencionado anteriormente se puede deducir, que el flujo en la celda tiende a una desviación media del flujo pistón; incluso, a caudales altos se acerca a una desviación pequeña.

Por lo cual, es posible afirmar que en el interior de la celda se tiene un flujo muy cercano al flujo pistón lo que garantiza la adecuada distribución de los reactivos y favorece la uniformidad de los productos; esto debido a que al tener un perfil uniforme de velocidades se asegura que el fluido tendrá características uniformes en todo el interior del reactor.

Además se puede apreciar como al aumentar el caudal el módulo de dispersión decrece, es decir que el comportamiento de la celda se acerca mas al flujo pistón deseado. Pero al incrementar la corriente aplicada la pendiente de las curvas disminuye hasta volverse casi constante a i = 3 KA, es decir que bajo estas condiciones de operación la influencia del caudal se anula y la que gobierna es la influencia de la corriente.

Estas afirmaciones se confirman en la figura 9.21 (Ver anexo VI) en la que se presenta un grafico en 3 dimensiones y su respectiva proyección en un plano con la influencia que tienen la corriente y el caudal en el módulo de dispersión.

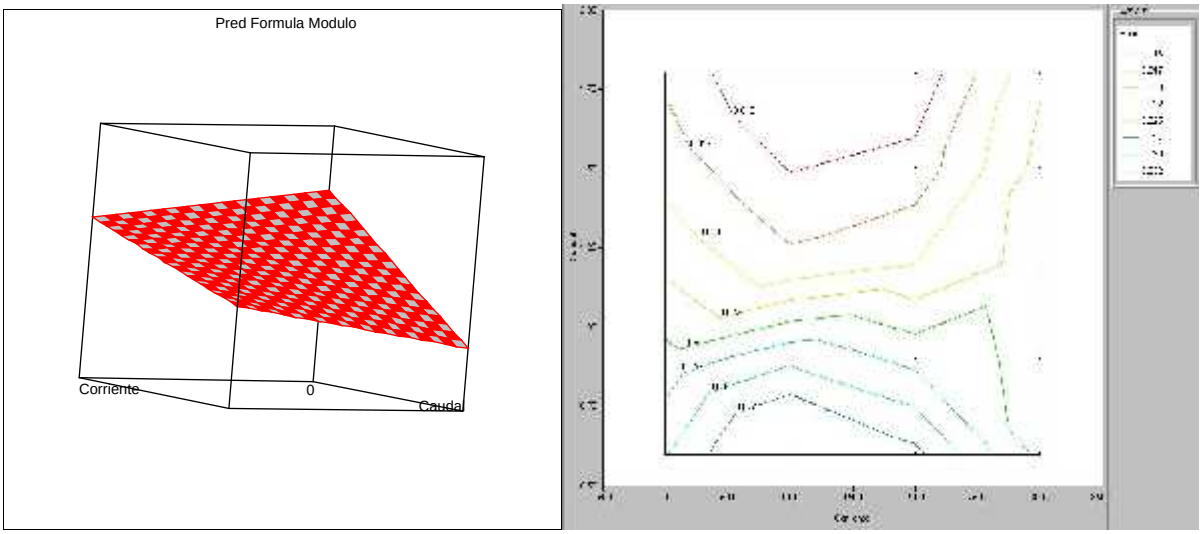


Figura 9.21 Influencia de i y Q sobre D/uL

En este caso también se construyo un modelo matemático el cual predice los valores del módulo de dispersión para determinadas condiciones de caudal y corriente, dicho modelo tiene un ajuste del 71%. Se ve nuevamente que la variable con mayor influencia en el modulo de dispersión es el caudal. A continuación se muestra la ecuación que describe el modelo en la cual ϖ es la predicción del valor de D/uL:

$$\acute{} = 0.0378661.86e^{-7}(i) - 0.01295Q + 3.2e^{-6}Q^2 \qquad (9.2)$$

9.2.3 Influencia del caudal y corriente sobre el coeficiente de dispersión axial.

En lo referente al coeficiente de dispersión axial, se mantiene prácticamente constante al aumentar el caudal aunque con pequeñas variaciones, excepto en la corriente de 3 KA en la que se tiene una tendencia ascendente. En la figura 9.22 se aprecia mejor esta afirmación.

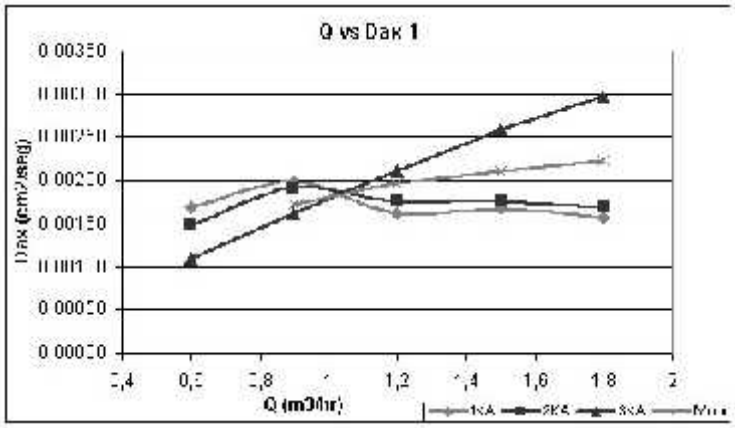


Figura 9.22 Coeficiente de Dispersión a distintos caudales, para flujo mono y bifásico.

Se puede observar que en flujo monofásico el coeficiente de dispersión aumenta al incrementar el caudal volumétrico. En flujo bifásico, se presentan dos comportamientos a corrientes de 1 y 2 KA, las variaciones del coeficiente de dispersión (Dax), a diferentes caudales, son muy pequeñas. Pero al aplicar una corriente de 3 KA, se ve claramente una tendencia de aumento casi lineal respecto al caudal volumétrico al cual se este operando.

Esto significa que a densidades de corrientes bajas, el grado de retromezclado de las soluciones es muy parecido a cualquier flujo, pero a densidades de corriente altas el coeficiente se ve afectado considerablemente al aumentar el flujo. Esto puede deberse a que la cantidad de gas electrogenerado en forma de burbujas, es mayor lo cual provoca una mayor turbulencia aumentando así el grado de retromezcla de las soluciones.

Se ha comprobado anteriormente que al aumentar el coeficiente de dispersión se aumenta la transferencia de masa hacia el electrodo, lo cual beneficia el rendimiento de la corriente.

En las graficas anteriores se puede apreciar claramente un punto de convergencia entre todas las curvas, además de observarse también que en ese punto existe un cambio en la tendencia del comportamiento de cada curva.

9.3 Influencia de la velocidad del gas sobre el comportamiento de la celda.

Es importante descifrar que significa el punto de inflexión, citado anteriormente y que es lo que ocurre en la celda a las condiciones a las cuales se presenta dicho punto. Para tal efecto se analizan las velocidades del gas en el interior de la celda comparadas con la velocidad del liquido. El procedimiento para la construcción de estas curvas se puede ver en el anexo III. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 9.23.

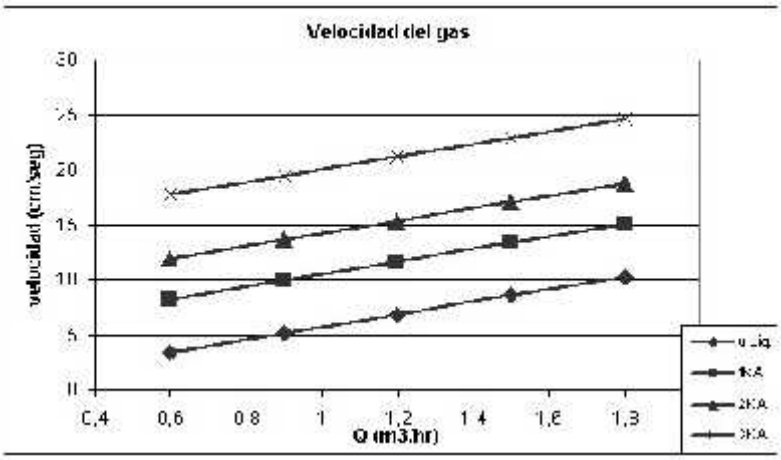


Figura 9.23 Velocidades totales del gas.

En esta grafica (Fig. 9.23) se presentan las velocidades que adquieren los fluidos en el interior de la celda, estas curvas tienes dos contribuciones, la velocidad del liquido y la velocidad del gas electrogenerado. En la figura 9.24 se muestran estas contribuciones.

En la grafica de la figura 9.24, se observa que al aumentar el caudal la velocidad del liquido aumenta, mientras que con el incremento del caudal volumétrico la velocidad del gas se mantiene constante.

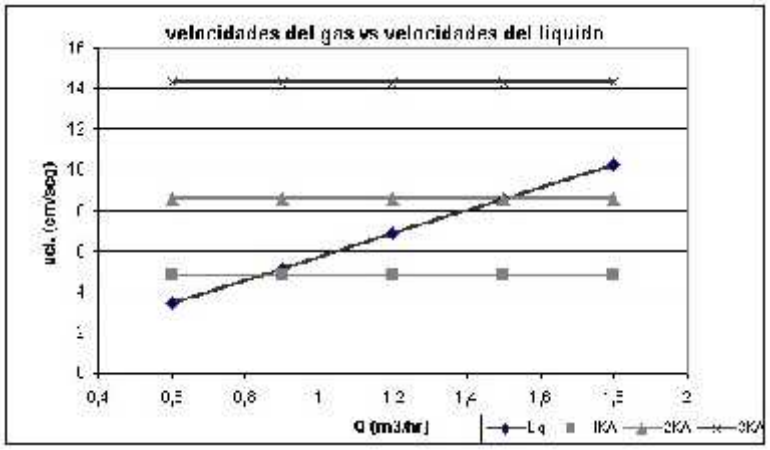


Figura 9.24 v_G y v_L a diferentes caudales.

De acuerdo a lo observado en la figura 9.24 se puede deducir que a i = 1, 2 y 3 KA la velocidad del gas v_G es constante es decir, la celda se mantiene estática, mientras que la velocidad del liquido v_L se encuentra en función del caudal.

Por lo tanto puede deducirse que a determinadas condiciones el comportamiento hidrodinámico de la celda se ve afectado grandemente por la velocidad del gas, mientras que en otras la hidrodinámica esta regida por la velocidad del liquido.

Con todo lo anterior es posible deducir que a una intensidad de corriente de 3 KA, la celda tiene un comportamiento hidrodinámico altamente influenciado por la velocidad del gas. En cambio al operar la celda a las corrientes de 1 y 2 KA, se nota un cambio en la tendencia que tiene el comportamiento de las curvas (relacionadas con la hidrodinámica de la celda), debido a que al incrementar el caudal de operación la influencia de las velocidades cambia, por ejemplo en la figura 9.24, los puntos que se encuentran por encima de la pendiente de las velocidades del liquido, son las condiciones a las cuales la influencia del gas es mayor a la del fluido; mientras que los puntos que se encuentran por debajo de dicha pendiente, son las condiciones de operación a las cuales la influencia de la velocidad del liquido es mayor a la del gas.

Lo anterior se puede comprobar en las figuras 9.20 y 9.22, en las cuales se puede observar como las curvas correspondientes al flujo monofásico y las curvas a 3 KA en flujo bifásico tienen una tendencia similar pero se encuentran separadas. Por otra parte las curvas a 1 y 2 KA en flujo bifásico tienen una tendencia similar entre ellas pero distintas a las curvas a corriente i=0 y i=3KA. De estas tendencia se habla en las secciones 9.2.2 y 9.2.3.

Sin embargo podemos observar también que a un caudal de 1.2 m^3/hr, los valores de todos estos parámetros de los que se ha hablado, como son Pe, Dax y D/uL, son muy similares es decir que sigue siendo este el caudal optimo para la operación de la celda en estudio.

De lo anterior se deduce que el mencionado punto de inflexión puede ser un punto en el cual la influencia de las velocidades, del liquido y el gas, es la misma; es decir que en dicho punto influencian de igual forma al comportamiento hidrodinámico de la celda. Sin embargo esto no puede afirmarse categóricamente por no tener los argumentos suficientes por lo que se sugiere hacer estudios posteriores en este aspecto.

10 Consumo energético y eficiencia de la corriente.

Para llevar a cabo esta etapa de la experimentación, la celda se opera a diferentes condiciones de corriente y temperatura principalmente, con esto se pueden apreciar cambios en el rendimiento farádico de la celda, el cual es una relación entre la producción teórica y la producción real.

El consumo energético se calcula para las mismas condiciones a las cuales se opera la celda. Para tal efecto se monitorea el voltaje de la celda así como la corriente aplicada.

Tabla XIII. Diseño experimental para el rendimiento farádico y consumo energético.

Caudal (m3/hr)	pH KCl	Conc. KCl (gr/lt)	Conc. KOH (%)	Corriente (KA)	Temperatura (ºC)
1.2	4	300	25	1, 2 y 3	40, 60 y 80
1.2	4	300	25	1, 2 y 3	40, 60 y 80
1.2	4	300	25	1, 2 y 3	40, 60 y 80

En la tabla XIII se muestra el diseño experimental para llevar a cabo la determinación de la eficiencia y el consumo energético de la celda en operación.

10.1 Resultados y discusión de la eficiencia de la corriente.

Para obtener los datos correspondientes a la eficiencia de la corriente o lo que se conoce como el rendimiento farádico de la celda, se realizan pruebas para determinar el rendimiento de la celda a diferentes temperaturas de operación, manteniendo los demás parámetros constantes, es decir que se pone en operación la celda bajo ciertas condiciones, tales como el pH, el caudal, la concentración de los reactivos y la corriente constante y lo único que se varia es la temperatura.

Otra parte de esta etapa experimental fue enfocada a determinar la eficiencia de la celda a diferentes densidades de corriente. Esto se logra variando la corriente en los diferentes experimentos y manteniendo los demás parámetros constantes, como se menciono anteriormente.

Los valores de dichos parámetros a los cuales la celda se pone en operación, se encuentran en la tabla XIV.

Los resultados obtenidos en esta etapa se muestran el la tabla XIII. Para determinar la producción real se hacen análisis químicos para determinar la concentración inicial y final de KOH, además de apoyarse en la conductividad de la solución. La producción teórica se calcula con la ley de Faraday.

Tabla XIV. Resultados del rendimiento farádico a distintas temperaturas.

Corriente (A)	**Tiempo (min.)**	**Carga (C)**	**Produc. Teórica (Kg)**	**Produc. Real (Kg)**	**Rendimiento Farádico %**	**Temperatura ºC**
425	30	765000	0,4439	0,3552	80%	40
750	30	1350000	0,7834	0,6267		
1000	15	900000	0,5223	0,4178		
1250	10	750000	0,4352	0,3482		
1750	10	1050000	0,6093	0,4875		
2250	5	675000	0,3917	0,3134		
250	10	150000	0,0870	0,0731	84%	60
500	15	450000	0,2611	0,2194		
750	5	225000	0,1306	0,1097		
1000	5	300000	0,1741	0,1462		
1500	10	900000	0,5223	0,4387		
1550	5	465000	0,2698	0,2267		
2000	5	600000	0,3482	0,2925		
2500	70	10500000	6,0933	5,1183		
1000	240	14400000	8.356	6,86	82%	
2000	240	28800000	16,713	14,325	86%	80
3000	240	43200000	25,069	22,183	88%	

Como se puede apreciar en la tabla XIV anteriores al incrementar la temperatura el rendimiento farádico aumenta, ya que a la temperatura de 80 ºC se tiene un promedio de eficiencia de 85.4%, obviamente superior a los valores presentados a las temperaturas de 40 y 60 ºC.

Otra de las observaciones que se hacen notar en la tabla XIV, es que a una temperatura de 80ºC, a medida que se aumenta la densidad de corriente, al eficiencia de la celda aumenta; es decir que la celda tiene su mejor rendimiento a corriente altas. Así mismo los mejores resultados se obtienen a temperaturas también altas.

En la figura 10.1 se aprecia la tendencia que tiene el rendimiento farádico de la celda al incrementar la corriente. En la figura 10.2 se muestra la tendencia de este parámetro debida al la influencia de la temperatura.

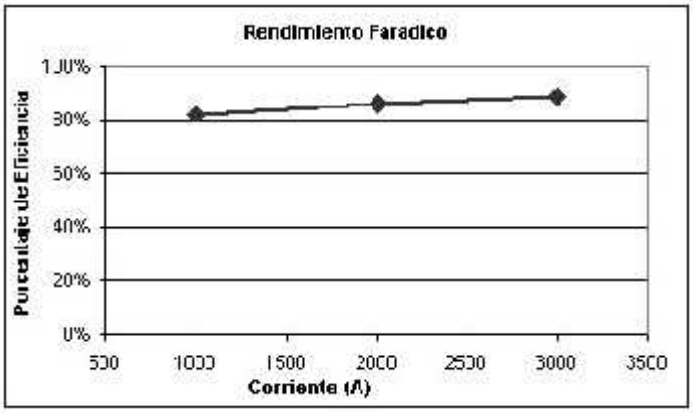


Figura 10.1 Tendencia del rendimiento farádico, influencia de la corriente a 80ºC.

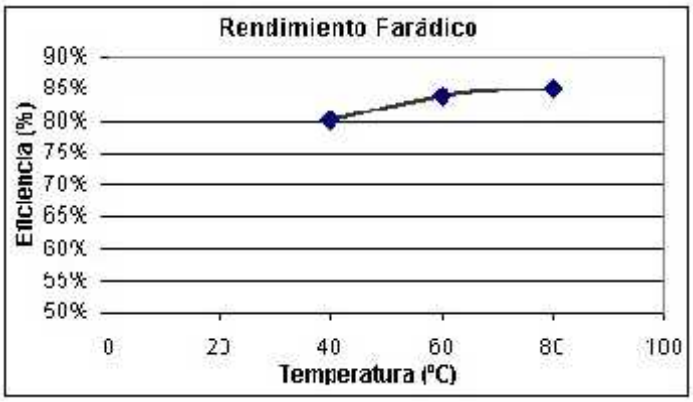


Figura 10.2 Tendencia del rendimiento farádico, influencia de la temperatura.

Las condiciones de operación a las cuales se obtienen los mejores resultados del rendimiento farádico, corresponden a las condiciones en las que se obtiene el mayor valor para el coeficiente de dispersión axial, lo cual demuestra que se tiene un mayor coeficiente de transferencia de masa que favorece la eficiencia.

A continuación, se presenta un grafico (Fig. 10.3) en el cual se grafican la influencia que tienen la temperatura y la corriente en el rendimiento de la celda.

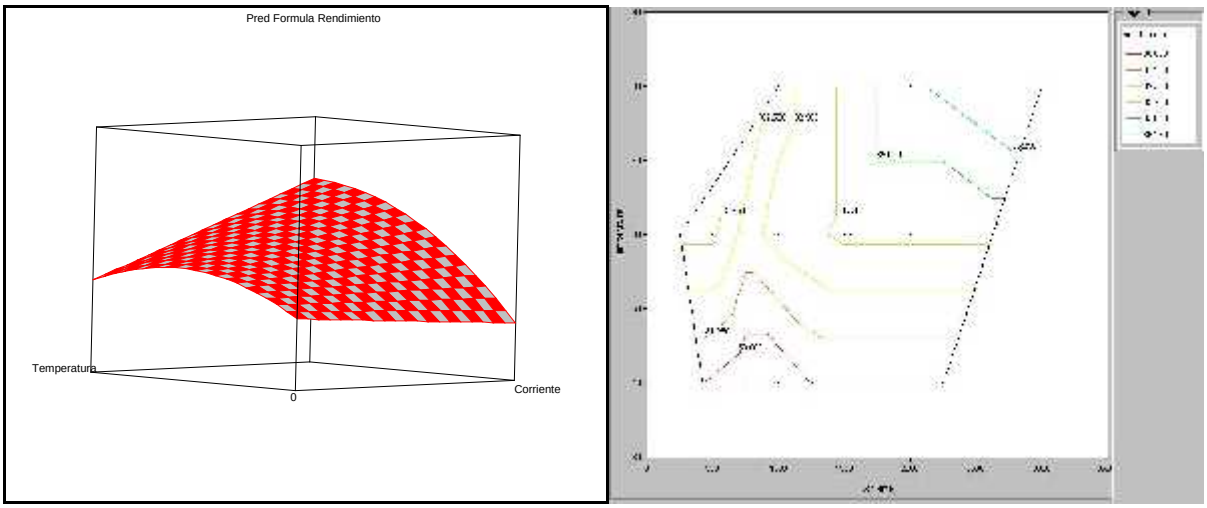


Figura 10.3 Rendimiento farádico a diferentes temperaturas y corrientes. (Ver anexo IV)

Aquí se observa mas claramente que al incrementar la temperatura también el rendimiento de la celda aumenta. Así mismo al aumentar la corriente eléctrica aplicada se incrementa el rendimiento.

Se ha elaborado un modelo matemático para predecir el los valores de rendimiento que la celda tendrá bajo ciertas condiciones de temperatura y corriente.

$$R_f = 74.704967 + 0.0007538(i) + 0.1337888(T) + 6.49e^{-5}(T * i) - 0.004909(T^2) \tag{10.1}$$

Este los valores predichos por este modelo tienen un ajuste de 78% respecto a los valores obtenidos experimentalmente. En este modelo la variable de mayor influencia es la temperatura, sin embargo la corriente tiene una influencia también considerable.

10.2 Resultados y discusión de consumo energético.

Para el desarrollo de esta etapa experimental se llevo a cabo el monitoreo de la corriente aplicada, así como del voltaje de celda. Esto para todas y cada una de las pruebas que fueron realizadas para determinar el rendimiento farádico de la celda. Teniendo los resultados de la producción real de KOH fue posible determinar el consumo energético en KWh/Ton de KOH.

Tabla XV. Resultados de consumo energético de la celda.

I (A)	i (A/m2)	Voltaje (v)	Temperatura (ºC)	Produc. Real (Kg)	Tiempo (min.)	Consumo (KWh/Ton)
425	482,95	3,2	40	0,3552	30	1914,7
750	852,27	3,7		0,6267	30	2213,9
1000	1136,36	4,2		0,4178	15	2513,0
1250	1420,45	4,6		0,3482	10	2752,4
1750	1988,64	5,2		0,4875	10	3111,4
2250	2556,82	6		0,3134	5	3590,0
250	284,09	3	60	0,0731	10	1709,5
500	568,18	3,4		0,2194	15	1937,5
750	852,27	3,8		0,1097	5	2165,4
1000	1136,36	4,1		0,1462	5	2336,4
1500	1704,55	4,7		0,4387	10	2678,3
1550	1761,36	4,73		0,2267	5	2695,4
2000	2272,73	5,2		0,2925	5	2963,2
2500	2840,91	5,6		5,1183	70	3191,1
1000	1136,36	3.5	80	6,86	240	2040,8
2000	2272,73	4.4		14,325	240	2457,2
2640	3000					2681
3000	3409,09	5.2		22,123	240	2820,6

En la tabla XV se encuentran los resultados referentes al consumo energético de la celda. La tendencia que tienen estos resultados se observa mejor en la grafica presentada en la figura 10.4, en la cual muestra el consumo energético con respecto a la corriente aplicada.

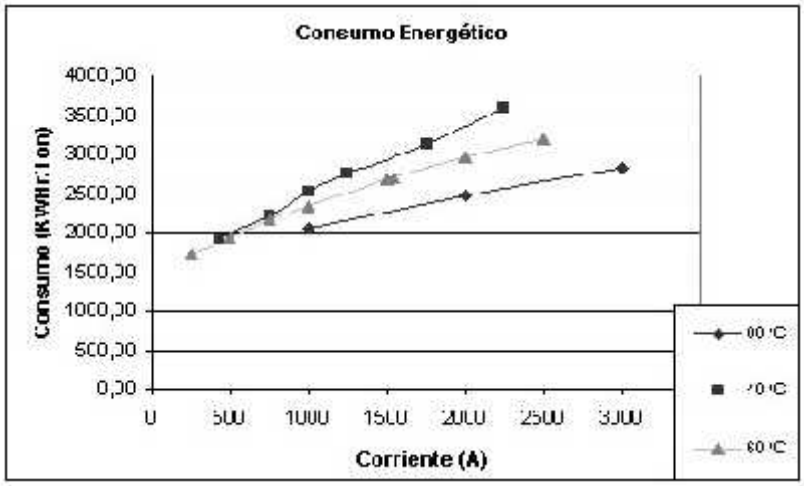


Figura 10.4 Consumo energético vs corriente a diferentes temperaturas.

Se puede observar que los resultados obtenidos tienen tendencias similares, sin embargo a la temperatura de 40 ºC, la pendiente es mayor respecto a las demás, por lo tanto a esta temperatura, al incrementar la corriente el incremento en el consumo es mayor que a las temperaturas mas altas.

Esto indica que, al incrementar la temperatura también se puede reducir el consumo energético.

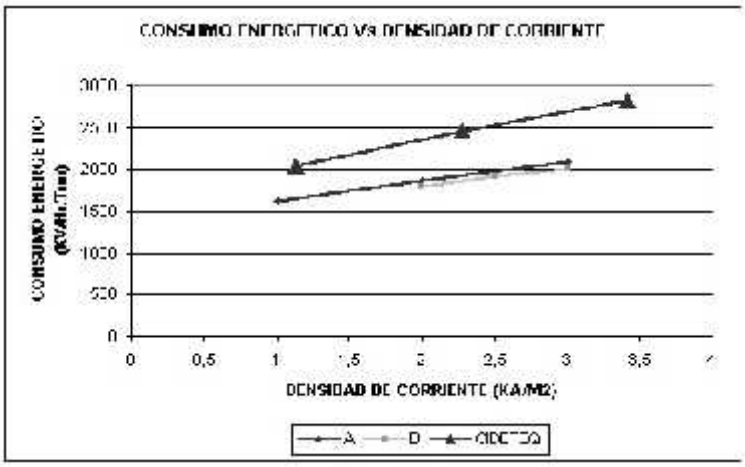


Figura 10.5 Comparación de la celda en estudio vs otras celdas comerciales.

En la figura 10.5 se muestra una comparación del consumo energético de la celda electrolítica en estudio respecto a los resultados que se reportan con otras celdas comerciales.

RESUMEN

La producción de cloro y un álcali es uno de los procesos electroquímicos mas difundidos, por lo cual en CIDETEQ S.C. desde hace algunos años ha crecido el interés por desarrollar esta tecnología netamente mexicana. En este trabajo se presenta la caracterización hidrodinámica en flujo monofásico y bifásico, así como el consumo energético y la eficiencia de una celda electrolítica de membrana desarrollada en este centro.

Los resultados referentes a la caracterización hidrodinámica en flujo monofásico arrojan un caudal volumétrico optimo de 1.2 m^3/hr. y un adecuado ajuste al modelo de dispersión axial de Levenspiel. En flujo bifásico se reducen los tiempos de residencia y mejora el ajuste de las curvas para el mismo modelo, esto demuestra que las burbujas de gas electrogeneradas inciden, bajo ciertas condiciones, en el comportamiento de la celda. En lo referente a la eficiencia y el consumo se obtienen resultados muy satisfactorios.

ABSTRACT

The chlor-alkali industry is one of most important electrochemical processes. That is why, since several years ago, CIDETEQ S.C. has decided to develop this technology. In this work we show the hydrodynamic behaviour of the cell both with single and biphase electrolyte.

Single phase flow results show a optimum volumetric rate of 1.2 m^3/hr. they adjust quite well to a dispersive flow model. Gas-electrolyte dispersion phase results show a better model adjustment as well as an important reduction in resident time distribution. The results demonstrate that under certain conditions, gas flow rate modifies the hydrodynamic behaviour, while under other conditions liquid flow does. Energetic consumption is quite satisfactory.

ANEXO I

1 Modelos para la caracterización hidrodinámica.

La caracterización hidrodinámica de cualquier reactor se lleva a cabo utilizando algunos modelos ya existentes, el modelo a utilizar se elige de acuerdo con las características del reactor así como de las técnicas experimentales mas factibles. A continuación se presentan algunos modelos de caracterización hidrodinámica.

Ya que se pretende caracterizar el tipo de flujo no ideal por medio de la función de distribución de salida, es necesario saber cómo se puede determinar la distribución del tiempo de residencia del fluido para cualquier flujo. Con este objeto se recurre a una serie de técnicas experimentales que se engloban en la denominación general de técnicas de estímulo-respuesta. En este tipo de experimentación se estimula al sistema mediante una perturbación y se ve cómo responde a este estímulo; el análisis de la respuesta reporta información sobre el sistema. Este método de experimentación se emplea ampliamente en la investigación científica.

El método más sencillo es aquel en el cual, el estímulo es una inyección de trazador en el fluido que entra al recipiente, mientras que la respuesta es una representación del comportamiento del trazador en el interior del recipiente en función del tiempo. Puede emplearse como trazador cualquier sustancia que se pueda detectar y que no perturbe el tipo de flujo en el recipiente y cualquier tipo de señal de entrada: una señal al azar, una señal periódica, una señal en escalón, o una señal en impulso[18]. En la figura 4.1 se representan estas señales, así como sus respuestas características. Solamente consideraremos la última por resultar más sencillo su tratamiento, aunque puede obtenerse la misma información con todos estos tipos de señales de entrada.

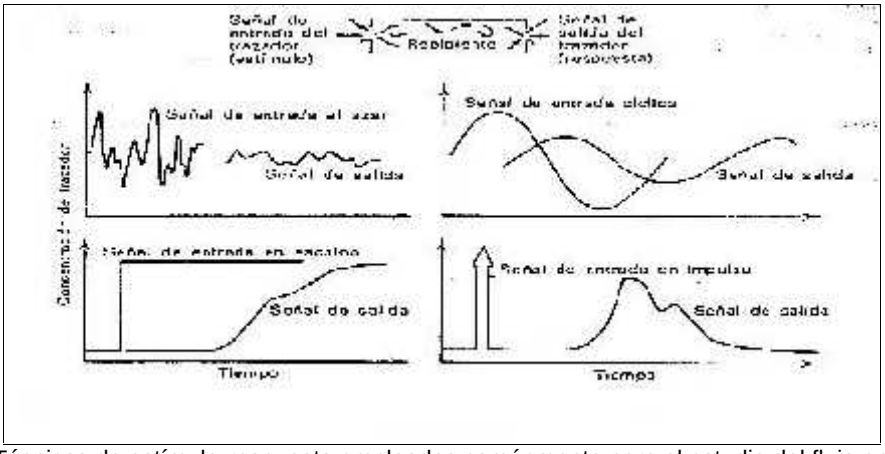


Figura 4.1. Técnicas de estímulo-respuesta empleadas comúnmente para el estudio del flujo en recipientes.

1.1 Distribución del tiempo de residencia de los fluidos en los reactores.

Si se supiera exactamente lo que sucede en el interior del reactor, es decir, si se dispone de una representación completa de la distribución de velocidades del fluido, podríamos predecir el comportamiento del reactor. Aunque esta técnica sería magnifica, la complejidad que implicaría sería tal que resultaría impractica.

En realidad, en muchos casos no necesitamos conocer todos los factores; simplemente cuanto tiempo permanece cada una de las moléculas en el recipiente, o más exactamente la distribución de tiempos de residencia de la corriente del fluido. Esta información puede determinarse de manera fácil y directa por un método de investigación empleado ampliamente: el método experimental estímulo-respuesta. En este caso se considera solamente el estudio del flujo no ideal considerando solamente el flujo estacionario de un solo fluido a través de un reactor, sin reacción y sin cambios de densidad.

1.2 Curva C.

Al entrar el fluido en el reactor que va a ser caracterizado y que no contiene trazador alguno, se impone una señal o impulso del trazador; esta señal trazadora se inyecta de modo instantáneo la cual se conoce como función delta o pulsación. A la salida del reactor se registra la señal del trazador, esto se conoce como respuesta, esta se normaliza mediante un tratamiento matemático y se construye una grafica, la cual incluye la señal del trazador normalizada con respecto al tiempo, a esta curva se le denomina curva C.

Para llevar a cabo la normalización se divide la concentración entre Q, siendo Q el área bajo la curva C. Por consiguiente, se obtiene la forma normalizada, donde C es la concentración del trazador:

$$\int_0^\infty C dt = \int_0^\infty \frac{C}{Q} dt = 1 \qquad \text{siendo} \qquad Q = \int_0^\infty C dt \tag{AI.1}$$

La figura A.1 muestra la curva C y sus propiedades.

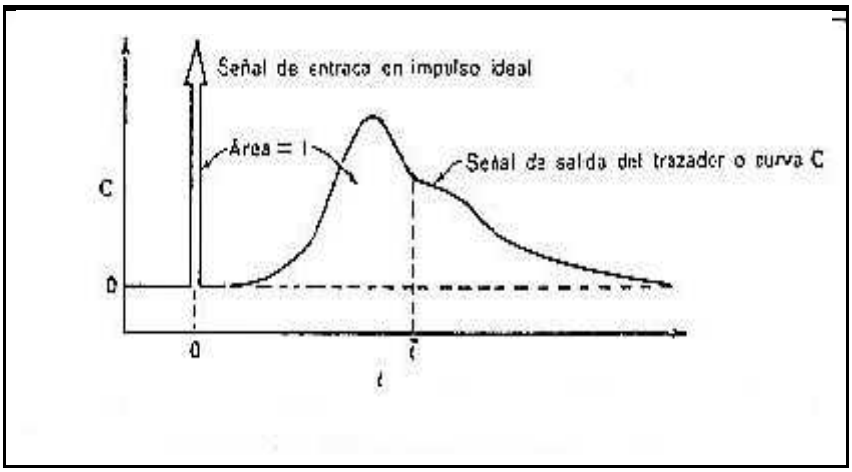


Figura A.1. Curva C

En esta grafica, C es la concentración del trazador la cual puede tener unidades arbitrarias según los escrito por W.S. Wu y G.P. Rangaiah[15], t es el tiempo y τ es el tiempo de residencia promedio.

1.3 Curva E (Distribución de tiempos de residencia).

Es evidente que, los distintos elementos del fluido al seguir diferentes caminos a lo largo del reactor tardarán tiempos diferentes en pasar a través de él. La distribución de estos tiempos en la corriente del fluido que sale del recipiente, se denomina distribución de la edad a la salida E, o distribución del tiempo de residencia RTD (residence time distribution) del fluido.

Es conveniente representar la RTD de tal manera que el área bajo la curva sea la unidad, es decir:

$$\int_0^\infty E dt = 1 \qquad \text{(AI.2)}$$

Este procedimiento se denomina normalización de la distribución, y en la figura A.2 se muestra esta distribución en forma normalizada.

De acuerdo con esta representación la fracción del flujo de salida cuyo tiempo de residencia está comprendido entre t y t + dt es

Edt

La fracción con tiempo inferior a t_1 es:

$$\int_0^{t_1} E dt \qquad \text{(AI.3)}$$

mientras que la fracción de material con edad superior a t_1, representada por el área rayada en la figura A.2 es:

$$\int_{t_1}^\infty E dt = 1 - \int_0^{t_1} E dt \qquad \text{(AI.4)}$$

La curva E es la distribución que ha de tenerse en cuenta en el flujo no ideal.

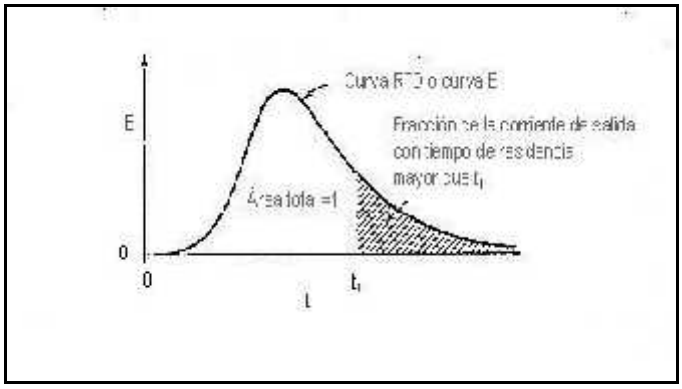


Figura A.2 Curva de distribución del tiempo de residencia o RTD.

1.4 Conceptos matemáticos utilizados.

Frecuentemente deseamos caracterizar una distribución con pocos valores numéricos. Con este fin la medida más importante es el parámetro local de la distribución, que se denomina media de la distribución. Por ejemplo, para la curva C frente a t, esta media viene dada por:

$$^{2} = \frac{\int_0^\infty tCdt}{\int_0^\infty Cdt} \qquad \text{(AI.5)}$$

Si la curva de distribución solamente se conoce para un número de valores discretos del tiempo, t_i, entonces:

$$^{2} \cong \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \qquad \text{(AI.6)}$$

La siguiente magnitud descriptiva, en orden de importancia, es la amplitud de la distribución que corrientemente se mide por la varianza σ^2, definida como:

$$\pm^{2} = \frac{\int_0^\infty (t - {}^{2})^2 Cdt}{\int_0^\infty Cdt} = \frac{\int_0^\infty t^2 Cdt}{\int_0^\infty Cdt} - {}^{2\,2} \qquad \text{(AI.7)}$$

Que para valores discretos toma la forma:

$$\pm^{2} \cong \frac{\sum (t_i - {}^{2})^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{\sum t_i^{\,2} C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} - {}^{2\,2} \qquad \text{(AI.8)}$$

La varianza representa el cuadrado de la amplitud de la distribución y sus dimensiones son (tiempo)^2. Es particularmente útil para comparar curvas experimentales con una curva de una familia de curvas teóricas.

Estas expresiones se simplifican un poco cuando se emplean en recipientes cerrados con distribuciones normalizadas. Así, para una curva continua, o para medidas discretas a intervalos de tiempo iguales, la media será:

$${}^{2} = \int_0^\infty tEdt \cong \frac{\sum t_i E_i}{\sum E_i} = \sum t_i E_i \Delta t \qquad \text{(AI.9)}$$

y la varianza resulta:

$$\begin{aligned} \pm^{2} &= \int_0^\infty (t - {}^{2})^2 Edt = \int_0^\infty t^2 Edt - {}^{2\,2} \\ &= \frac{\sum t_i^{\,2} E_i}{\sum E_i} - {}^{2\,2} = \sum t_i^{\,2} E_i \Delta t - {}^{2\,2} \end{aligned} \qquad \text{(AI.10)}$$

1.5 Modelos para flujo no ideal.

Pueden emplearse diversos modelos para caracterizar los tipos de flujo no ideal en los recipientes. Existen modelos para los cuales los procesos difusionales determinan el grado de retro mezclado del fluido y se denominan modelos de dispersión. En otros se considera un conjunto de tanques de mezcla ideal, y todavía hay otros en que se suponen varias regiones de flujo conectadas entre si. Algunos modelos son útiles para explicar las desviaciones de los sistemas reales respecto al flujo en pistón, caso de los reactores tubulares y los lechos empacados; otros describen las desviaciones de los tanques reales con agitación respecto al tanque de mezcla ideal o de mezcla completa.

Los diferentes modelos varían en complejidad; por ejemplo, hay modelos de un parámetro que representan adecuadamente los lechos empacados o los reactores tubulares; mientras que se han propuesto modelos de dos a seis parámetros para representar los lechos fluidizados.

1.6 Modelos de dispersión (flujo disperso en pistón).

Consideremos el flujo en pistón al que le superponemos un grado de retromezclado o intermezcla, cuya magnitud es independiente de la posición dentro del recipiente. Esta condición implica que no existen zonas muertas ni hay desviaciones o cortocircuitos de fluido en el recipiente, y el modelo de flujo se llama flujo disperso en pistón o, abreviadamente, modelo de dispersión. En la figura A.3 se representan estas condiciones.

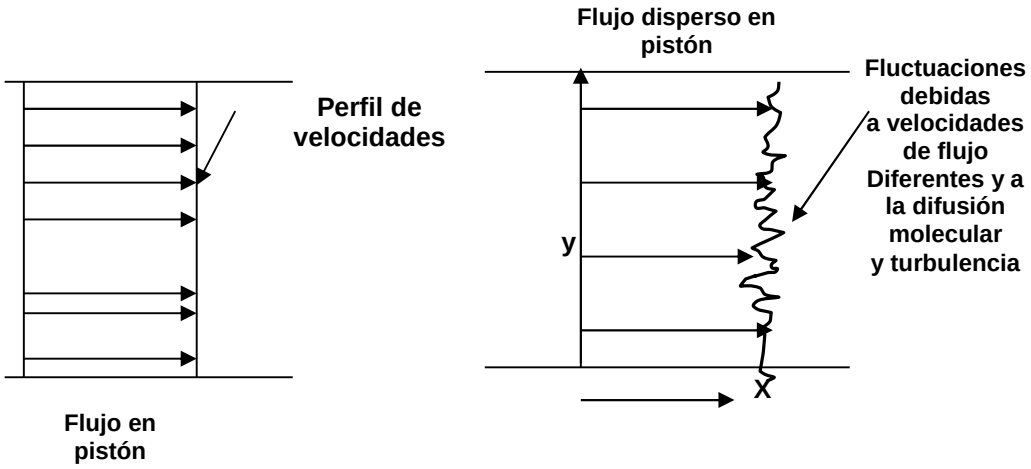


Figura A.3 Representación del modelo de dispersión (flujo disperso en pistón)

En este modelo el proceso de mezcla implica un reagrupamiento o redistribución de materia por deslizamiento o formación de remolinos. Si esto se repite un número considerable de veces durante su paso a través del reactor, se puede considerar que estas perturbaciones son de naturaleza estadística, como ocurre con la difusión molecular. La ecuación diferencial que rige la difusión molecular en dirección axial, viene dada por la ley de Fick.

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \qquad \text{(AI.11)}$$

siendo D el coeficiente de difusión molecular, que es un parámetro que caracteriza al proceso. De modo análogo, podemos considerar que todas las contribuciones a la retromezcla del fluido que circula en la dirección x (Figura A.3), se pueden describir por una expresión de forma similar, o sea:

$$\frac{dC}{dt} = D^* \frac{d^2 C}{dx^2} \qquad \text{(AI.12)}$$

siendo D^* un parámetro que denominamos coeficiente de dispersión longitudinal o axial, y caracteriza el grado de retromezcla durante el flujo.

En la ecuación diferencial básica se tienen las siguientes relaciones: $z = x/L$, $\bar{} = t/2 = tu/L$, siendo *x* la distancia a la cual se toma la muestra, *L* el largo característico de la celda, *t* un tiempo al cual se toma la muestra, τ es el tiempo de residencia promedio y *u* la velocidad lineal del fluido. Todo esto para obtener:

$$\frac{dC}{d\theta} = \left(\frac{D}{uL}\right)\frac{d^2 C}{dz^2} - \frac{dC}{dz} \qquad \text{(AI.13)}$$

en la que el grupo adimensional $\left(\frac{D}{uL}\right)$, denominado módulo de dispersión del recipiente, es el parámetro que mide el grado de dispersión axial. Por lo tanto si:

$\left(\frac{D}{uL}\right) \rightarrow 0$ (dispersión despreciable), se tiende a flujo pistón

y si

$\left(\frac{D}{uL}\right) \rightarrow \infty$ (dispersión grande), se tiende a flujo perfectamente mezclado

En general, el modelo anterior representa satisfactoriamente el flujo cuando no se desvía demasiado del flujo en pistón, como por ejemplo en lechos empacados y en tuberías (largas si el flujo es laminar).

1.7 Modelo de dispersión (dispersión pequeña).

Al imponer una pulsación de algún trazador a un fluido en circulación, la forma en que este trazador se distribuye depende directamente del fenómeno de difusión. Para grados de dispersión pequeños (si D/uL es pequeño) la curva del trazador no cambia significativamente de forma a su paso por el punto de medición (durante el tiempo que se está midiendo). En estas condiciones la solución de la ecuación (AI.13) no resulta difícil, y se obtiene la curva C simétrica:

$$C_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi\left(D/uL\right)}} exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\left(D/uL\right)}\right] \qquad \text{(AI.14)}$$

que representa una familia de curvas de distribución normal de error de Gauss, para la cual la media y la varianza son:

$$\theta_C = \frac{t_C}{\tau} = 1 \qquad \text{(AI.15)}$$

$$\sigma_\theta{}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2\left(\frac{D}{uL}\right) \text{ o bien } \sigma^2 = 2\left(\frac{DL}{u^3}\right) \qquad \text{(AI.16)}$$

Como se puede observar el único parámetro de esta curva es D/uL. En la figura A.4 se indican distintos modos de evaluar este parámetro a partir de una curva experimental: calculando la varianza, midiendo la altura máxima, midiendo el ancho entre los puntos de inflexión, o determinando el ancho que le corresponde al 68 % del área.

La bondad del ajuste de este método sencillo sólo puede determinarse por comparación con soluciones más exactas pero mucho más complejas. A partir de estas comparaciones se encuentra que el error máximo en la estimación de D/uL viene dado por:

error < 5 % cuando $\frac{D}{uL}$ < 0.01

error < 0,5 % cuando $\frac{D}{uL}$ < 0.001

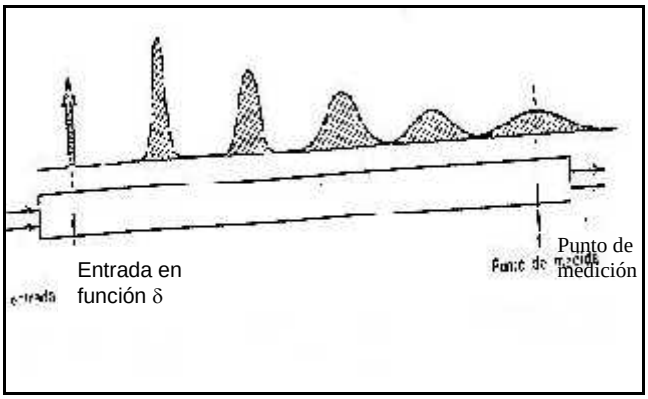


Figura A.4. Representación del modelo de dispersión cualquier punto.

1.8 Modelo de dispersión (dispersión grande).

Cuando la curva del trazador (figura A.6) cambia significativamente de forma al pasar por el punto de medición después de cierto tiempo, la curva obtenida es asimétrica y presenta una cola. En este caso las características del flujo en el punto de inyección y en el de medición (llamadas condiciones de contorno) influirán sobre la forma de la curva C obtenida. Existen dos casos posibles estudiados por los investigadores de este campo: el recipiente cerrado y el recipiente abierto, representados en la figura A.5.

Hemos de indicar que no se han podido tener expresiones analíticas de las curvas C para condiciones de contorno distintas del recipiente cerrado. Sin embargo en todos los casos se pueden determinar las medias y las varianzas.

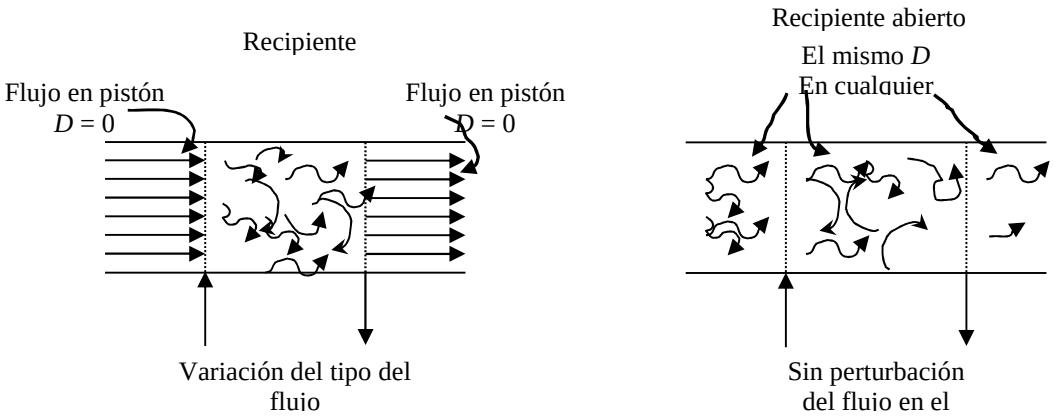


Figura A.5 Dos de las muchas condiciones posibles de contorno para un recipiente con flujo.

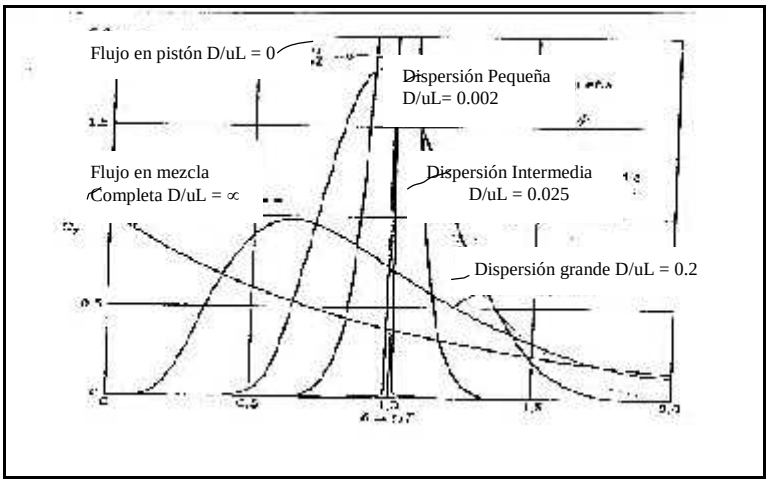


Figura A.6. Curvas C para distintas intensidades de retromezcla predichas por el modelo de dispersión.

En la figura A.6 se muestra un diagrama de los tipos de dispersión que se pueden encontrar en los reactores. Cuando dentro de un reactor el grado de dispersión es grande se presenta una campana muy amplia, caso contrario si la dispersión es pequeña, la campana que se presenta es delgada y alta. Lo que representa a un flujo en pistón es una función delta.

1.9 Modelo de dispersión para recipientes cerrados

La figura A.6 muestra la curva C para recipientes cerrados, calculada por métodos numéricos. Se observa que a medida que aumenta D/uL la curva se va haciendo más asimétrica. La media y la varianza de esta familia de curvas es:

$$\theta_C = \frac{\tau_C}{t} = 1 \qquad \text{(AI.17)}$$

$$\sigma_\theta{}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2\frac{D}{uL} - 2\left(\frac{D}{uL}\right)^2\left(1 - e^{\frac{-uL}{D}}\right) \qquad \text{(AI.18)}$$

1.10 Modelo de dispersión para recipientes abiertos

Este es el único caso en que se puede deducir analíticamente la curva C. Sin embargo se ha encontrado una nueva complicación debido a que al modo de medir la curva C determinará su forma. Los dos métodos de medida se denominan método de flujo y método de muestras múltiples[14]. En el primer método se mide el trazador *a su* paso a través del punto de medición. En el segundo método se recoge el trazador en una serie de pequeños vasos y se determina la cantidad existente en cada uno de ellos. Por estos dos métodos de medida se obtienen curvas C diferentes (figura A.7).

Por lo tanto se puede concluir que el método de muestras múltiples se aproxima a las condiciones de contorno de un recipiente cerrado, mientras que el método de flujo está más de acuerdo con el comportamiento del recipiente abierto en el que el flujo no está perturbado al pasar por el punto de medición. En consecuencia, para los recipientes abiertos consideraremos solamente las ecuaciones correspondientes a las medidas efectuadas por el método de flujo. Estas curvas vienen dadas por:

$$C_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta\left(\frac{D}{uL}\right)}} exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta\left(D/uL\right)}\right] \qquad \text{(AI.19)}$$

con media y varianza

$$\theta_C = \frac{\tau_C}{\tau} = 1 + 2\,{}^{D}\!/_{uL} \qquad \text{(AI.20)}$$

$$\sigma_\theta{}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2\frac{D}{uL} + 8\left(\frac{D}{uL}\right)^2 \qquad \text{(AI.21)}$$

Para la entrada de un trazador en impulso, se ha demostrado que el incremento en la varianza se describe con suficiente exactitud mediante la ecuación:

$$\Delta\sigma_\theta{}^2 = \frac{\Delta\sigma^2}{\tau^2} = \frac{\sigma^2{}_{salida} - \sigma^2{}_{entrada}}{\tau^2} = 2\frac{D}{uL} \qquad \text{(AI.22)}$$

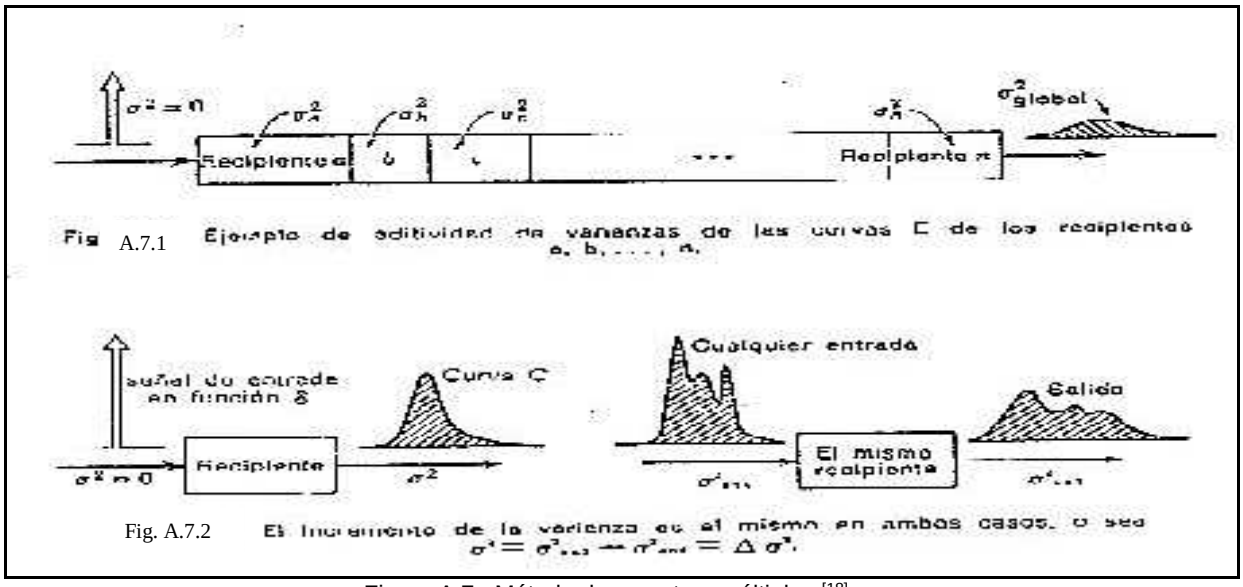


Figura A.7. Método de muestras múltiples.[18]

1.11 Observaciones generales del método de dispersión.

Se pueden encontrar numerosas dificultades en la aplicación del modelo de dispersión cuando haya de tenerse en cuenta un grado de retromezcla grande.

- Al aumentar la dispersión axial es menos probable que el sistema real satisfaga la hipótesis del modelo de dispersión. Por consiguiente, antes de admitir que se ajusta a este modelo, se ha de examinar y comparar la curva experimental en toda su extensión, con las predicciones del modelo, para asegurarnos que el ajuste será lo más cercano posible a la idealidad.

- Excepto en los recipientes cerrados, los distintos modos de introducir el trazador (si se efectúa uniformemente en dirección normal al flujo o no) y su medida (en muestras múltiples o en flujo) conducen a curvas C diferentes. Estos dos efectos tienen una gran importancia en el caso de que el flujo sea laminar.

- En general, la señal que se inyecta en un punto puede no ser la que hemos de medir en ese punto. Una explicación de este hecho aparentemente curioso, es que algún trazador puede moverse a contra corriente y aparecer posteriormente en el punto de inyección. Por consiguiente, se pueden obtener distintas curvas C según se inyecte una señal o que se introduzca trazador y se mida esa señal.

ANEXO II.

2 Diseño y construcción de una planta piloto para cloro-potasa.

Para la adecuada operación de la celda electrolítica CIDETEQ 1, es necesario contar con una serie de tanques y bombas para proporcionar a la celda la cantidad adecuada de reactivos , así como la temperatura adecuada de los mismos. Dichos tanques debe permitir la posibilidad de almacenar o confinar los productos y subproductos de la electrolisis. Todo esto se logra mediante una serie de tanques interconectados entre si, a base de tubería de PVC de 1 pulgada; esto se denomina planta piloto. En la figura A2.1 se muestra un esquema de la planta.

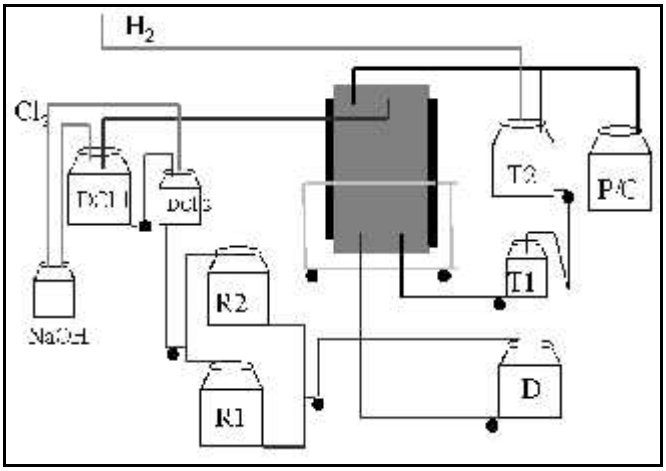


Figura A2.1 Esquema de la planta piloto para cloro-potasa.

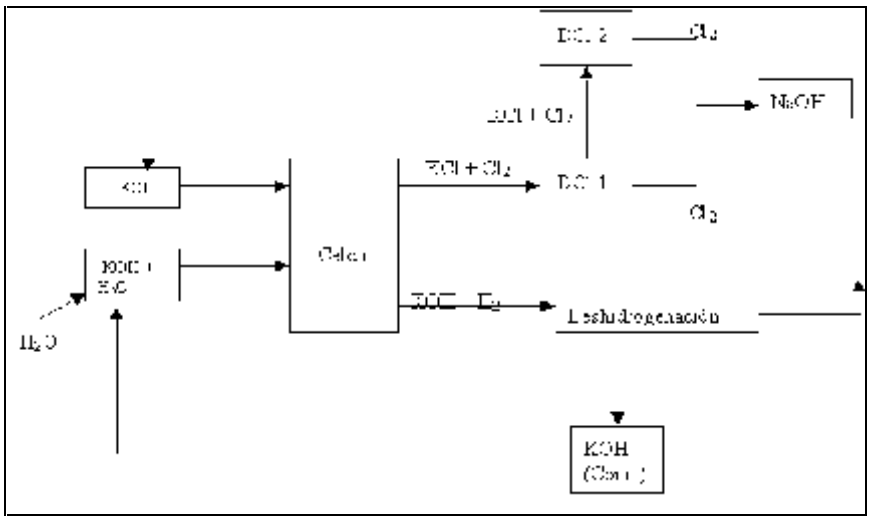


Figura A2.2 Diagrama de flujo de la planta piloto para cloro y potasa.

Esta planta piloto se divide en dos partes, la primera que es el circuito de KCl, el cual comprende todas las corrientes de KCl y Cl_2. Y la segunda que es el circuito de KOH, que comprende las corrientes de KOH y H_2. En la figura A2.2 se observa el diagrama de flujo de la planta donde se notan los dos circuitos.

2.1 Circuito de KCl.

Este circuito esta compuesto de 2 tanques de resaturación, un tanque de almacenamiento de KCl saturado que sirve para captar el KCl después de ser resaturado, cuenta también con dos decloradores, un tanque de hidróxido de sodio y dos tanques para el ajuste del pH. Además, cuenta con un sistema de calentamiento y bombas para el transporte de los fluidos.

- **Tanques de resaturación.** Estos son dos tanques de polietileno de alta densidad de la marca Rotoplas, con una capacidad de 2500 litros cada uno. Los cuales están aislados con fibra de vidrio prensada y protegida con lona, esto con el fin de conservar el calor de las soluciones. En la figura A2.3 se muestran estos tanques.

Figura A2.3 Tanque de resaturación.

- **Tanque de almacenamiento.** Tiene las mismas características que los dos tanques de resaturación. Pero su función principal es la de almacenar mas reactivo con el fin de tener mayor tiempo de operación.

- **Declorinadores 1 y 2.** El declorador primario es un tanque de similares características que los anteriores. La declorinación en su interior se desarrolla mediante la ayuda de un turbo ventilador el cual sirve como bomba de vació, a la vez que cuenta con un sistema de burbujeo de aire para promover la extracción de la máxima cantidad de cloro de la corriente de KCl.

  El declorinador secundario es un tanque similar pero con capacidad de 100 litros, el cual cuenta también con el sistema de vació y aeración. Este esta conectado a dos tanques de ajuste de pH.

- **Tanque de NaOH.** Este tiene las mismas características descritas en los anteriores, con una capacidad de 1100 litros. La función principal de este tanque es el de neutralizar el Cl_2 gaseoso que se produce en la hidrólisis. En la figura A2.4 se muestra el tanque de neutralización.

.

- **Tanque de ajuste de pH.** En estos tanques se encuentra almacenado KOH y HCl respectivamente con la finalidad de regular el pH de la solución de KCl que ira a resaturación. Estos tienen las mismas características que el de declorinación secundaria.

- **Sistema de calentamiento.** Este sistema consta de dos resistencias de 2000 wats, con una longitud de 1.75 m, las cuales se encuentran en el tanque de resaturación 1 y el tanque de almacenamiento (Dia), alimentadas a 220 volts. Estas resistencias se protegen contra el efecto de corrosión de los cloruros con una capa de teflón.

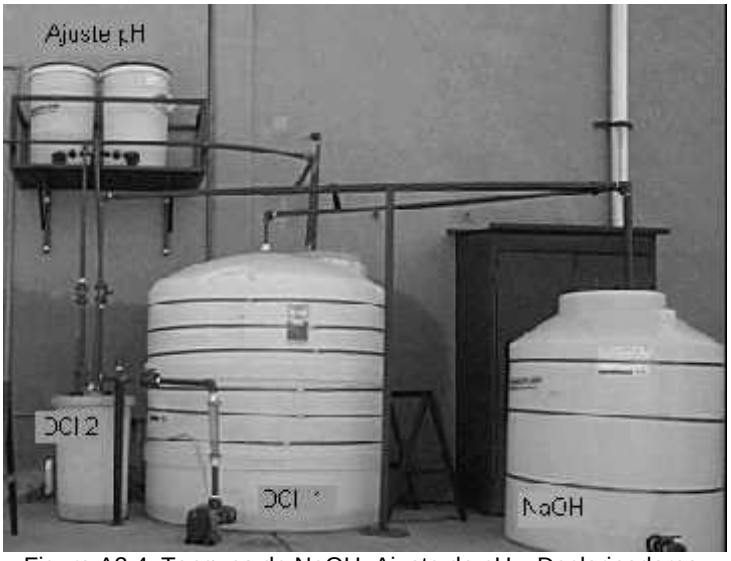


Figura A2.4 Tanques de NaOH, Ajuste de pH y Declorinadores.

- **Bombas.** El circuito de KCl de la planta piloto cuenta con 4 bombas de la marca March MFG. Inc., modelo AC-5C-MD, con una potencia de 1/8 HP. Están alimentadas a 115 volts.

2.2 Circuito de KOH.

Este circuito cuenta con un tanque de potasa diluida y otro de potasa concentrada, así como de un tanque para puntas y colas, es decir un tanque para recolectar la potasa producida durante el arranque y el paro de la planta, ya que este producto no tiene la calidad deseada. También cuenta con un sistema de calentamiento a base de resistencias, además de sus respectivas bombas.

- **Tanque de KOH diluido.** Este tanque es de características similares a los tanques descritos en el circuito de KCl, pero tiene una capacidad de 1100 litros. Contiene la potasa diluida que sirve de materia prima al inicio del proceso.

- **Tanque de KOH concentrado.** Este al igual que el de KOH diluido tiene las mismas características antes descritas, su capacidad es de 2500 litros. La función principal que desempeña es la de contener la potasa concentrada o producto terminado; además que en su interior se lleva a cabo la separación del H_2 formado durante la hidrólisis, este solo es venteado a la atmósfera debido a que es muy delicado su manejo y almacenamiento. Este tanque en conjunto con el de potasa diluida pueden hacer que este proceso trabaje en continuo o en batch, según se requiera.

- **Tanque de puntas y colas.** Al igual que los anteriores tiene las mismas características con una capacidad de 1100 litros.

- **Sistema de calentamiento.** Este consta de tres resistencias de acero inoxidable, ubicadas en el tanque de KOH diluido. Tienen una longitud de 0.6 m.

- **Bombas.** El circuito de KOH cuenta con dos bombas con las mismas características que las descritas en el circuito de KCl.

2.3 Generalidades.

El diseño de esta planta esta limitado por las condiciones de espacio y materiales con los que se cuenta, esa es la razón por la cual los tanques se ubicaron de la forma que se muestra en el esquema presentado en la figura A2.1. En la figura A2.5 se muestra el estado final de la planta piloto.

Figura A2.5 Fotografía de la planta piloto.

Además de todos los elementos ya escritos esta planta cuenta con un rectificador de corriente el cual alimenta la celda de energía eléctrica, necesaria para llevar a cabo la electrolisis.

La corriente es conducida hasta la celda por dos barras de cobre de 0.1 m de ancho y 1 cm de espesor.

ANEXO III.

1. Velocidad del gas en el interior de una celda.

De acuerdo con lo expuesto por W. S. Wu y G. P. Rangaiah en una de sus publicaciones[19], la ecuación usada para calcular la velocidad total del gas es la siguiente:

$$v_T = v_G + v_L + v_0 \qquad \text{(AIII.1)}$$

Siendo v_G la velocidad del gas en el interior de la celda, v_L es la velocidad del fluido y v_0 la velocidad de una burbuja de gas dentro de un liquido en reposo.

La velocidad del gas v_G se calcula de la siguiente forma:

$$v_G = \frac{V_G}{A_x} \qquad \text{(AIII.2)}$$

En esta ecuación V_G es igual al volumen de gas producido teóricamente, mientras que A_T es el área de la sección transversal del reactor.

La velocidad del liquido en el interior de una celda se obtiene utilizando la siguiente formula:

$$v_L = \frac{Q}{A_x} \qquad \text{(AIII.3)}$$

en la cual Q es el caudal volumétrico.

Y finalmente υ_0 se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$v_0 = \frac{d^2 g}{12 \mu_L}\left(1 - \frac{\rho_G}{\rho_L}\right) \qquad \text{(AIII.4)}$$

donde d el diámetro teórico de la burbuja, g es la aceleración debida a la gravedad, «$_G$ es la viscosidad cinemática del liquido y °$_G$ °$_L$ son las densidades del gas y del liquido respectivamente.

Por lo anterior es posible apreciar que v_T tiene tres contribuciones, la velocidad del gas, la velocidad del liquido y la velocidad de la burbuja en un liquido en reposo. En el capitulo III, en la sección 10.3 se encuentra la figura 10.22, en la cual se encuentran graficadas las v_T para las diferentes corrientes a las cuales se opero la celda.

Posteriormente en la figura 10.23 se encuentran graficadas por separado la contribución de la velocidad del gas para las diferentes corrientes y la contribución del liquido a diferentes caudales.

ANEXO IV

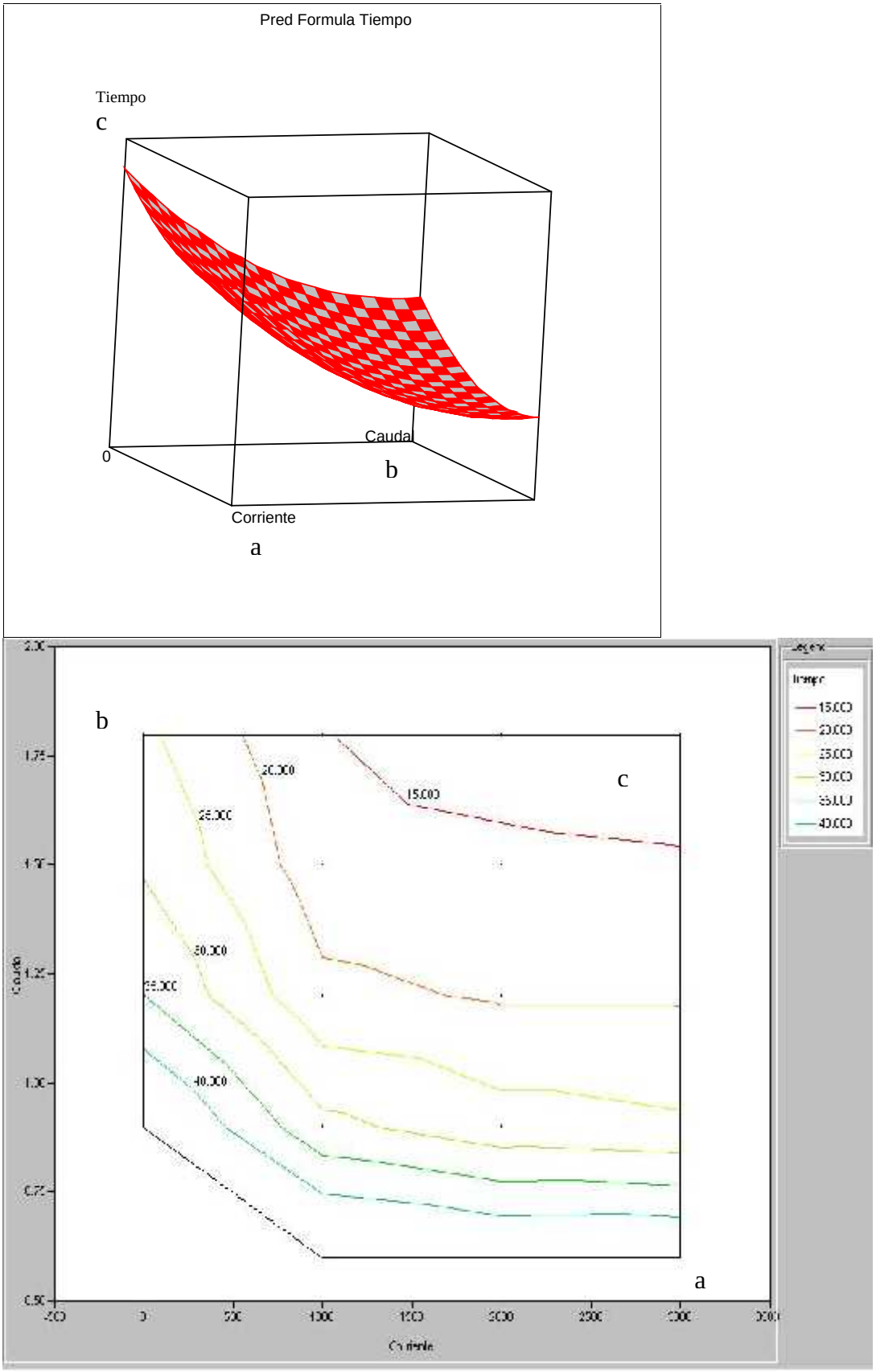


Figura 9.19 Tiempo de Residencia en 3D y su proyección en un plano

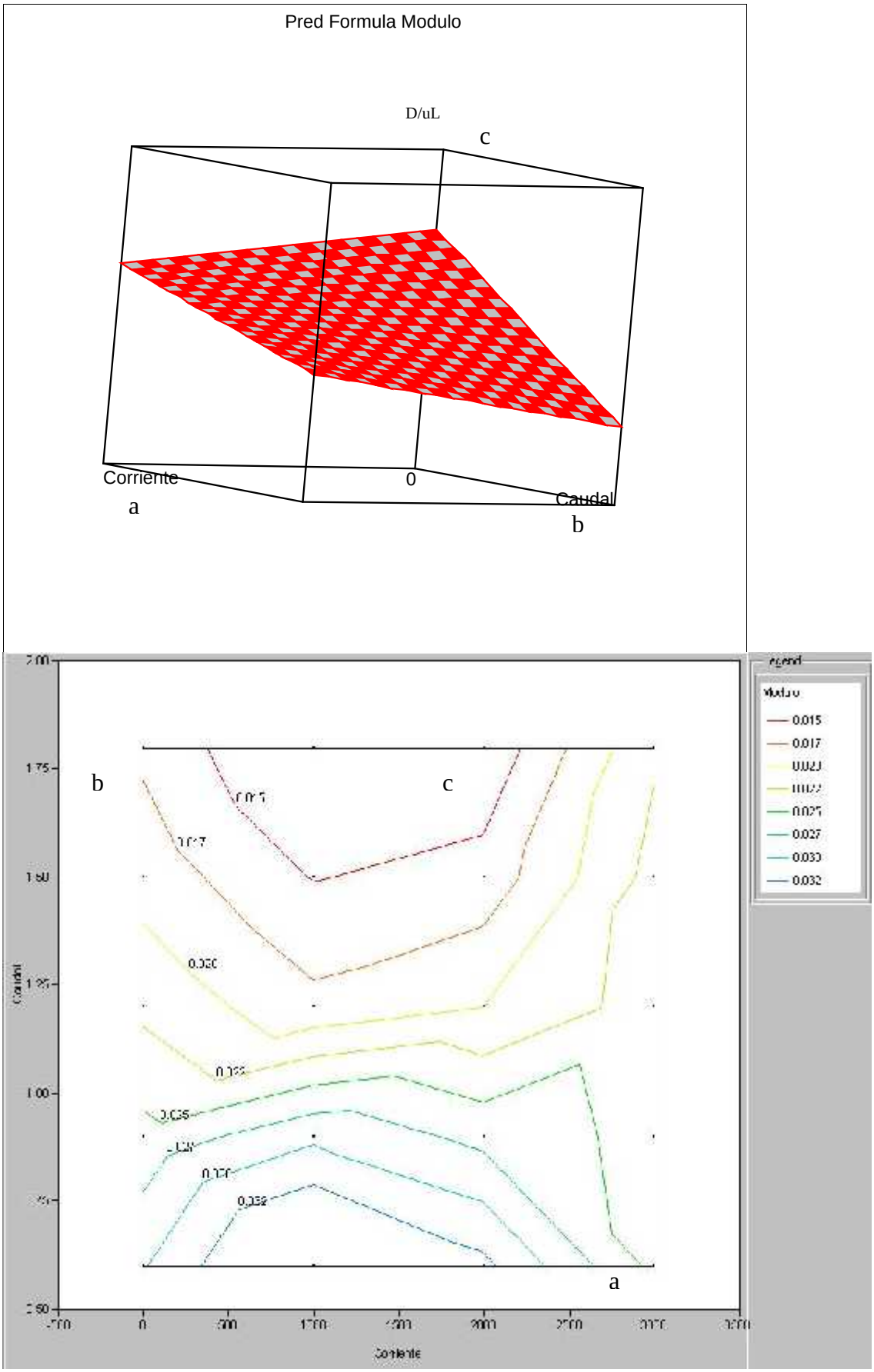


Figura 9.21 Influencia de i y Q sobre D/uL

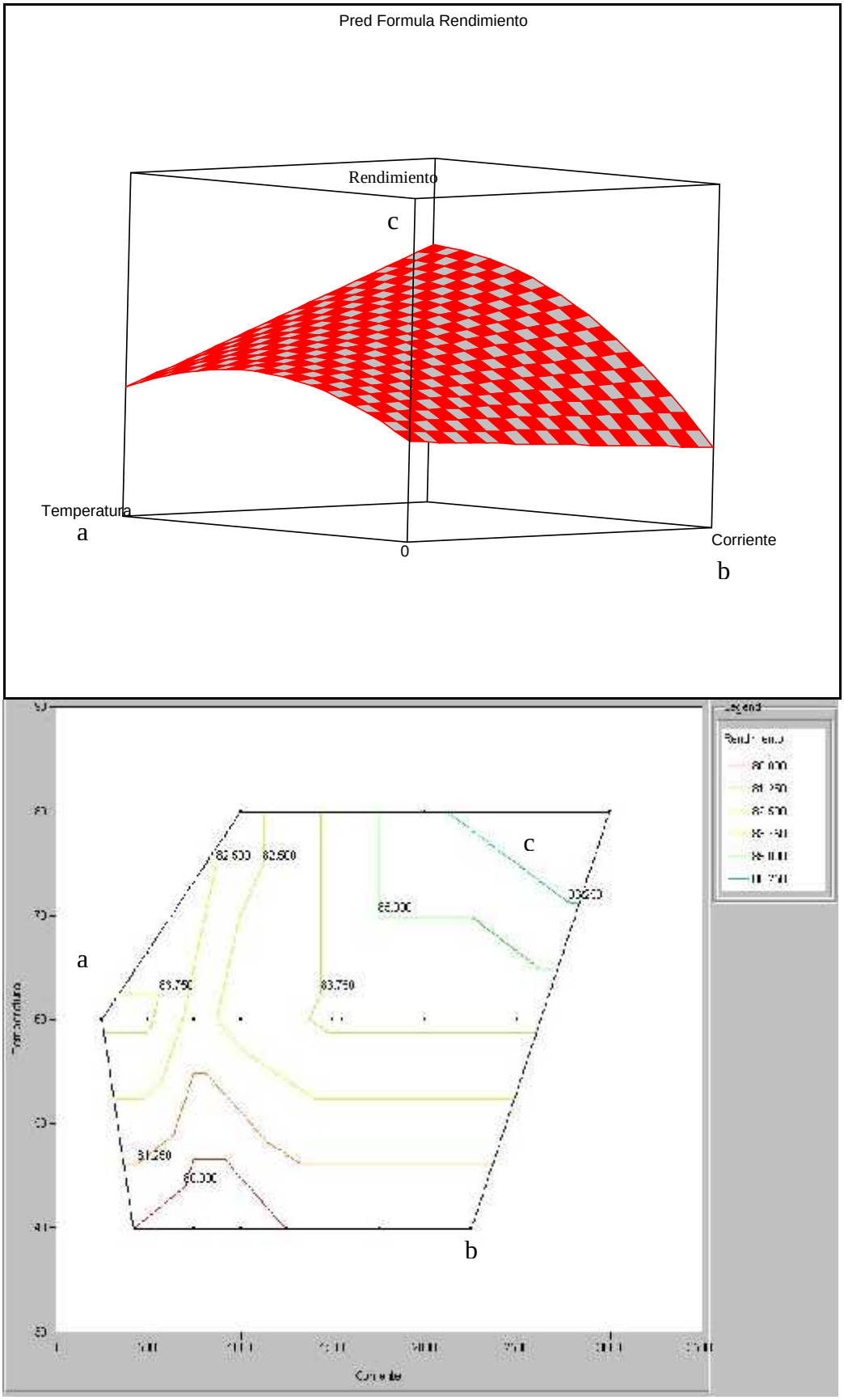


Figura 10.3 Rendimiento farádico a diferentes temperaturas y corrientes.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Federico Castañeda Zaldivar por ser el director de este trabajo.

A mis maestros, Dr. Adrián Gil, Dr. Luis Godinez, Dr. German Orozco, Dr. Gabriel Trejo, Dr. Leonardo Bernal.

A los ingenieros Luis Ramírez, Carlos Montoya y Aarón Rodríguez, así como al Q. Juan Carlos Olvera. Por su apoyo en la construcción de la planta piloto para cloro-potasa.

A los Ingenieros Luis Garza Aguilera y Luis Garza Medrano, así mismo a OMEGA CHEMICALS S. A. Por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) con el proyecto 232, bajo la supervisión del Dr. Federico Castañeda Zaldivar. Gracias al CONACYT por el apoyo económico recibido durante la realización de este estudio.

IV. Conclusiones.

11 Caracterización hidrodinámica en flujo monofásico.

En general el modelo de dispersión axial de Levenspiel, describe adecuadamente lo que ocurre en el interior de la celda en estudio. Además, el comportamiento hidrodinámico de la celda se acerca bastante al flujo pistón deseado. El caudal volumétrico al cual se obtuvieron los mejor resultados es el de 1.2 m^3/hr.

Al incrementar el caudal el tiempo de residencia se reduce, el numero de Péclet aumenta, al igual que el coeficiente de dispersión axial. Mientras que el módulo de dispersión se reduce, pero en promedio se tiene una desviación intermedia del flujo pistón.

12 Caracterización hidrodinámica en flujo bifásico.

Al igual que en flujo monofásico, de manera general la celda tiene un buen comportamiento hidrodinámico, además que el modelo de dispersión axial de Levenspiel describe adecuadamente lo que ocurre en el interior.

El caudal adecuado para operar la celda es de 1.2 m^3/hr ya que bajo esta condición de operación se tienen valores bastante aceptables de los parámetros de interés, como tiempo de residencia, numero de Péclet, etc. Y a todas las corrientes a las cuales se trabajó se obtienen valores muy similares entre si de estos parámetros.

Existen condiciones en las cuales la influencia de la velocidad del fluido es mayor que la de la velocidad del gas, pero hay otras en las cuales este comportamiento se invierte. Sin embargo al caudal optimo estas influencias prácticamente son iguales para cualquier corriente aplicada.

13 Eficiencia y consumo energético.

La celda tiene muy buenos resultados en cuanto a eficiencia y consumo energético se refiere, ya que de manera general se tienen eficiencias superiores al 80 % y condiciones optimas se alcanzan eficiencias de 88%. Mientras que se tiene un consumo energético de 2820.6 KWHr/Ton de KOH a una densidad de corriente de 3409.1 A/m^2.

14 Conclusión General.

Finalmente como conclusión general, los mejores resultados se obtienen bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura T = 80 ºC.
- Corriente i = 2640 KA.
- Densidad de corriente I = 3000 KA/m^2.
- Caudal volumétrico Q = 1.2 m^3/hr.
- pH = 4.
- Concentración de KCl = 300 gr/lt.
- Concentración de KOH = 25%.

Bajo estas condiciones de operación la celda para Cl_2 y KOH en estudio, tiene muy buenos resultados. Un comportamiento hidrodinámico muy cercano al perfil uniforme de velocidades, una eficiencia de 88% y un consumo energético de 2820.6 KWhr/Ton de KOH.

II. Revisión Bibliográfica.

1. Industria del Cloro-álcali.

1.1 Producción de Hidróxido de Sodio (NaOH).

La electrólisis de salmuera para la producción de hidrógeno, hidróxido de metales alcalinos y cloro, es el proceso electroquímico con mayor mercado a nivel mundial. Aun cuando este proceso se conoce desde finales del siglo XIX es a partir de 1950 que se ha puesto especial interés en el desarrollo de innovaciones para esta tecnología, con el fin de hacer mas eficiente el proceso principalmente disminuyendo el consumo energético.

En 1986, la producción mundial de cloro fue de $3.5x10^7$ toneladas[10,11], esta producción requiere aproximadamente 2 km^2 de ánodos y el consumo de 10^8 MWh de electricidad. Esta industria además de cloro (Cl_2) y sosa (NaOH), obtiene como subproducto el hidrógeno (H_2) el cual se puede utilizar como combustible dentro de la misma planta, lo cual reduce el consumo energético global.

El utilizar la electrolisis de salmuera para producir cloro y álcalis inicia desde 1890 con celdas de mercurio, estas fueron muy utilizadas en todo el mundo, pero a partir del creciente interés mundial por el medio ambiente se han buscado nuevas alternativas surgiendo con ello las celdas de diafragma; pero desde 1970 han sido sustituidas por las celdas de membrana, que actualmente son las responsables de mas del 10% de la producción mundial de cloro. En México aun existen industrias que trabajan con celdas de mercurio, lo cual provoca además de altos índices de contaminación principalmente en el agua, retrazo tecnológico y pérdida de competitividad tecnológica frente a los países mas desarrollados.

Ya se ha mencionado que existen tres tecnologías para este tipo de procesos las cuales son: las celdas de mercurio, de diafragma y de membrana, a continuación se discute a cerca de las ventajas y desventajas de cada una de ellas.

1.1.1 Celdas de Mercurio.

Este tipo de celdas típicamente tiene las siguientes dimensiones[10, 11], 15x2x0.3 m^3. Utilizan ánodos de titanio y una base de acero inclinada para que el mercurio fluya en la parte inferior de la celda. La solución de cloruro entra a 25% y sale a 17%. En la figura 1.1 se muestra un esquema representativo de estas celdas.

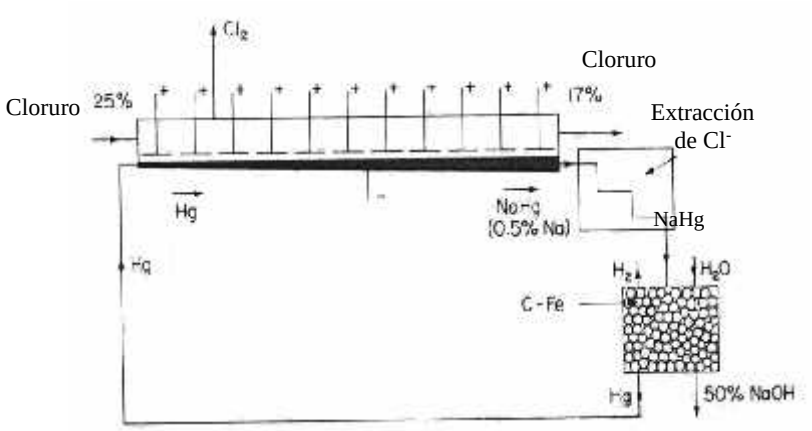


Fig. 1.1 Esquema de una celda de Mercurio[10].

Las reacciones que se llevan a cabo dentro de estas celdas son:

En el ánodo $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$

En el cátodo, provocando la formación de una amalgama. $M^+ + Hg + e^- \rightarrow M^-Hg$ ♣

♣ M^+ Es cualquier metal alcalino, ejemplo Na, K, etc.

Al llevarse a cabo las reacciones se produce una amalgama de M^+ y Hg esta se separa posteriormente fuera de la celda en un reactor empacado con grafito impregnado de hierro o níquel.

La amalgama se hidroliza $$2M^+Hg + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2M^+ + 2OH^- + 2Hg$$

Una planta cloro-sosa con esta tecnología consta normalmente de 100 celdas, operando a una densidad de corriente de 8-14 KA/m^2.

1.1.2 Celdas de Diafragma.

En estas celdas se separan los compartimentos anódico y catódico mediante un diafragma de asbesto depositado en una malla de acero que sirve como cátodo, el ánodo se coloca cerca al cátodo y por el espacio que queda entre ellos se hace circular la solución de cloruro, así al imponerle una corriente se producen Cl_2 en el ánodo, H_2 en el cátodo, y NaOH en solución. Los ánodos usados en estas celdas son ánodos DSA así como en las otras dos tecnologías.

Las reacciones que se llevan a cabo en estas celdas son:

En el ánodo $$2Cl^- - 2e^- \Leftrightarrow Cl_2$$

En el cátodo $$2H_2O + 2e^- \Leftrightarrow H_2 + 2OH^-$$

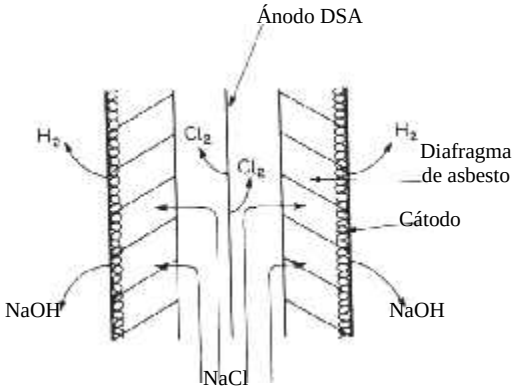


Fig. 1.2 Esquema de la celda de diafragma[10]

La principal desventaja de esta tecnología es que la concentración del hidróxido en el compartimento catódico no puede superar el 12%, de sobrepasar esa concentración, puede difundir hacia el compartimiento anódico a través del diafragma. Otro punto en contra es que la sosa producida contiene cloruros, esto se debe a que a través del diafragma los iones Cl^- pueden migrar al igual que los iones Na^+ o cualquier otra especie presente en la solución de tamaño inferior al diámetro de poro del diafragma; ya que este no tiene ningún mecanismo de selectividad. Finalmente, debido a la alta resistencia eléctrica del asbesto, se incrementa considerablemente el voltaje de la celda provocando un mayor consumo energético.

En la figura 1.2 se muestra un esquema de una celda de diafragma típica.

1.1.3 Celdas de Membrana.

La diferencia entre la tecnología de membrana y la tecnología de diafragma estriba en que, en la de membrana, se utiliza como separador, de los compartimentos catódico y anódico, una membrana de intercambio iónico, esta evita los problemas de los diafragmas. Las reacciones que se desarrollan en este tipo de celdas son las mismas que en las de diafragma.

La migración de cationes del compartimento anódico al catódico es el principal mecanismo de transporte de carga en la membrana catiónica usada en este proceso. En base a la estructura química del grupo funcional, se han desarrollado dos tipos de membrana, las de ácido débil y las de ácido fuerte. Ambas tienen ventajas y desventajas respecto a la otra. Las de ácido débil presentan mejores propiedades pero no pueden soportar concentraciones de sosa mayores del 15%. En contraparte, las de ácido fuerte soportan perfectamente concentraciones de hidróxido entre 30 y 40%, pero estas presentan una alta resistencia eléctrica.

Ninguna de estas membranas por si sola cubre en su totalidad las necesidades de esta industria, por lo que últimamente se intenta construir membranas bicapas, las cuales consisten en poner ambos tipos de membranas juntas. De esta forma una membrana de ácido débil se coloca frente al catolito y una de ácido fuerte frente al anolito, esto con el fin de mejorar las propiedades de ambas.

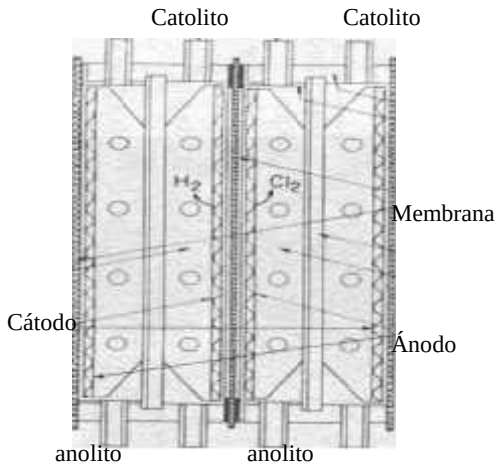


Fig. 1.3 Celda de membrana[10]

La densidad de corriente de operación de una celda de membrana es normalmente alrededor de 3000 A/m^2, el área efectiva de electrodo es de aproximadamente 1 m^2 y el espesor de los canales anódico y catódico es de 1 cm[10, 11]. El flujo de las soluciones, al igual que la salida de los gases producidos, se hace por la parte de atrás de los electrodos con el fin de reducir lo más posible la distancia entre ellos, además, de esta forma se evita la acumulación de los gases en ese espacio pues la presencia de gases acumulados incrementa la resistencia eléctrica y por consiguiente aumenta el voltaje de celda y el consumo energético.

En la figura 1.3 se muestra la estructura de una celda de membrana típica. Estas celdas tienen la estructura de un reactor tipo filtro prensa, lo cual permite acoplar varias celdas en un mismo modulo, así, se reduce el espacio requerido. Una planta típica consta de 50 a 100 celdas.

En la tabla I se muestra una comparación entre estos tres tipos de celdas, respecto a algunos parámetros de operación.

Tabla I Comparación entre las tres tecnologías[10,11]

	Mercurio	Diafragma	Membrana
Voltaje de celda / V	-4.4	-3.45	-2.95
Densidad de Corriente / A cm^2	1.0	0.2	0.4
Pureza del Cl_2 / %	99.2	98	99.3
Pureza del H_2 / %	99.9	99.9	99.9
O_2 en Cloro / %	0.1	1-2	0.3
Cl^- en NaOH al 50 %	0.003	1-1.2	0.005
Concentración del NaOH S/E / %	50	12	35
Contaminación por Hg	Si	No	No
Purificación de Salmuera	Menor	Mas	Estricta
Producción de Una celda / Ton NaOH/año	5000	1000	100
Espacio Para una planta de 10^5 Ton	3000	5300	2700
Consumo de energía por Ton/año de NaOH a) Solo Electrolisis	3150	2550	2400
b) + Evaporación NaOH 50%	3150	3260	2520

Como se puede observar en la tabla I [10,11], las celdas de mercurio tienen el mayor voltaje de celda así como el mayor consumo energético, sin embargo generan productos de excelente pureza. Su mayor desventaja frente a las otras tecnologías es la contaminación que provocan. Ahora, las celdas de diafragma tienen también un elevado consumo energético y una baja pureza en los productos, además de la contaminación por asbesto de los productos e incluso de las aguas residuales del proceso.

En contraste, las celdas de membrana tienen el menor voltaje de celda, por ende el menor consumo energético, al igual que altos índices de pureza en los productos. Un de sus desventajas es que requiere de una estricta purificación de la salmuera.

De lo anterior se deduce que a pesar de ser la tecnología más antigua, las celdas de mercurio siguen por encima de las otras en muchos aspectos, como en la calidad de los productos, en la concentración que se alcanza de sosa, etc; pero como ya se dijo su máximo inconveniente es la contaminación por mercurio que provoca en las aguas residuales de estas plantas. En EEUU estas celdas fueron reemplazadas rápidamente por celdas de diafragma y en Japón fue prohibido su uso desde que se provoco un envenenamiento por mercurio en Minimata en los años cincuenta del siglo pasado[11].

El desarrollo de celdas de membrana esta cambiando esta situación, debido a que se puede obtener hidróxido de sodio casi al 50% [10,11] como con las de mercurio, por esto se espera que en un futuro cercano sea esta la tecnología predominante para los sistemas de producción de cloro-sosa.

1.2 Producción de Hidróxido de Potasio (KOH).

La producción de hidróxido de potasio se puede llevar a cabo por cualquiera de las tres tecnologías mencionadas; pero su producción es considerablemente mas cara, que la producción de hidróxido de sodio, debido al costo de las materias primas de alimentación.

Este proceso tiene un rendimiento mayor que la producción de hidróxido de sodio solo en 2-3%, para la tecnología de membranas, esto se debe principalmente a el transporte de agua del ión K^+; al ser este de mayor tamaño que el ión Na^+ transporta menor cantidad de agua a través de la membrana, lo cual provoca una mayor concentración del KOH en el compartimento catódico.

De acuerdo con algunos autores[12, 13], la electrolisis de cloruro de potasio a una densidad de corriente de 5 KA/m^2 tiene una eficiencia superior al 95%, cuando la concentración de KOH es de 25%; pero esta eficiencia baja a 91% cuando la concentración es de 32% de KOH. Sin embargo a una densidad de corriente de 3.1 KA/m^2 la eficiencia es de 95% a una concentración de 32%.

2 Diseño de celdas electrolíticas.

El diseño de un reactor electrolítico para la producción de cloro y un álcali incluye diversos aspectos entre los que se encuentran, la dimensionalización de dicho reactor la cual depende principalmente de la cantidad de producto requerido, así como del espacio en el cual estará instalado. Otro aspecto es la adecuada elección de los materiales que componen la celda, ya que deben ser materiales que permitan el buen desarrollo de las reacciones que se llevaran a cabo en su interior, además de ser inertes a las soluciones con las cuales estarán en contacto.

Para que la operación de un proceso, en el cual se incluya una celda electrolítica, sea optima, es necesario que el reactor tenga las siguientes características:

1. Densidad de corriente alta.
2. Componentes de la celda de larga durabilidad.
3. Alta eficiencia de corriente.
4. Bajo consumo de energía.
5. Un diseño sencillo y económico.

2.1 Densidad de corriente alta.

Las densidades de corriente optimas a las que operan los reactores electrolíticos, específicamente en la industria cloro-álcali, oscilan entre los 2000 y 3000 A/m^2, en este rango se obtienen los mejores resultados en eficiencias y consumos energéticos. Además con esto se promueve la salida de las burbujas electrogeneradas en los electrodos, en el menor tiempo posible; este aspecto será analizado mas adelante en este trabajo.

2.2 Componentes de celda de larga durabilidad.

Los componentes de las celdas deben tener larga durabilidad para evitar gastos por concepto de mantenimiento de estas, lo cual reduce los gastos de operación y reditúa en un mejor precio de los productos al cliente.

La durabilidad de los componentes implica la estabilidad que deben tener los materiales usados en la construcción de las celdas, incluidos entre ellos: las placas de apriete, distribuidores de flujo, electrodos y membranas o diafragmas. Se busca que los materiales sean resistentes a los agentes agresivos que puedan transitar por el interior o exterior de la celda, además que deben favorecer las reacciones requeridas.

Los electrodos usados, específicamente en el proceso de producción de cloro-álcali, deben tener características particulares, con el fin de reducir lo mas posible las caídas ohmicas debido a su resistencia, las cuales son:

- ✓ Ánodos con bajo sobrepotencial para la oxidación del cloro y un alto sobrepotencial para la evolución de oxigeno, también se requiere que tengan gran estabilidad mecánica.
- ✓ Se requieren cátodos con bajo sobrepotencial para la reducción del hidrógeno en medio alcalino.

La superficie del ánodo tiene un papel muy importante en la reacción de evolución de cloro ya que esta es una reacción muy peculiar en la que participa un ión en solución para dar origen a un gas. Durante mucho tiempo se uso el grafito o carbón en los ánodos para esta reacción, los cuales tienen un sobrepotencial de 500 mV y presentan un desgaste de 2 a 3 Kg de carbón por tonelada de cloro producida. Posteriormente se usó el platino para recubrir estos electrodos con lo que se redujo el sobrepotencial en 100 mV, pero con ello aumentaron los costos y persistió el desgaste en 0.2 a 0.3 Kg de platino por tonelada de cloro[10].

Fue hasta 1970 que se empezaron a desarrollar ánodos con un sobrepotencial para esta reacción menores a 50 mV. Estos electrodos se conocen como ánodos dimensionalmente estables (DSA), formados por titanio metálico recubierto con oxido de rutenio, también se pueden agregar metales preciosos u óxidos de metales de transición para mejorar su funcionamiento.

El material usado para el cátodo tradicionalmente es acero, pero se ha llegado a usar acero recubierto con Pt, Pd, Rh, Ru. Con estos recubrimiento la reacción catódica ha reducido su potencial en un rango de 50-100 mV.

Por otra parte, las membranas o diafragmas usados en las celdas electrolíticas deben tener ciertas características:

- ✓ Tener baja resistencia eléctrica.
- ✓ Permitir el paso de cationes del anolito al catolito y no permitir el paso de Cl^- u OH^- del compartimiento anódico al catódico y viceversa.
- ✓ Ser químicamente estable al Cl_2 y a NaOH al 50%.

En un punto muy importante, los diafragmas de asbesto se encuentran en franca desventaja ante las membranas ya que estos permiten el paso de cualquier especie al existir una diferencia de concentración, de esta forma el Na^+ y el Cl^- pasan del anolito al catolito provocando así la contaminación del cloruro con hidróxido, además a concentraciones de NaOH superiores a 10% este se difunde hacia el anolito provocando la competencia entre la reacción de desprendimiento de oxigeno con la de cloro.

2.3 Alta eficiencia de la corriente.

Se busca que las celdas tengan una alta eficiencia de la corriente para conseguir una mejor rentabilidad del proceso, así como el mejor aprovechamiento de la energía utilizada y de las materias primas. Esto se logra evitando lo mas posible las reacciones parásitas que puedan competir con las reacciones de interés, las cuales pueden ser la evolución de O_2 en el ánodo o el deposito de algunos metales en el cátodo0; lo cual puede lograrse operando la celda bajo condiciones de alta temperatura, pH ácido, la composición adecuada de los electrodos, etc. De tal manera que dichas reacciones se vean favorecidas.

También se mejora la eficiencia con una buena distribución de la corriente y una adecuada transferencia de masa, todo esto entre muchos aspectos que se deben considerar con el fin de alcanzar eficiencias lo mas altas posibles.

2.4 Bajo consumo de energía.

El voltaje de celda esta dado por la siguiente ecuación:

$$E_{celda} = (E_0^a - E_0^c) + \left|\eta_a\right| + \left|\eta_c\right| + iR_{soluc.} + iR_{circuito} \qquad (2.1)$$

De acuerdo con la expresión anterior, es fundamental que E_{celda} sea lo mas bajo posible para garantizar la rentabilidad del proceso. E_{celda} por definición es el voltaje total de celda, compuesto por la diferencia de potencial entre los electrodos, los sobrepotenciales y las caídas ohmicas debidas a las resistencias de la solución y del circuito eléctrico.

El consumo de energía puede reducirse reduciendo los términos iR, esto se logra aumentando la conductividad de las soluciones, utilizando electrodos y componentes de baja resistencia eléctrica; así como diseñando geometrías de electrodo que eviten la acumulación de gases en el interior de la celda. Al reducir la distancia entre los electrodos también se contribuye a la reducción del voltaje de celda, esto ha propiciado lo que se conoce como tecnología de cero gap♣, la cual en un principio fue diseñada específicamente para el proceso cloro-sosa; pero que ha sido aprovechada en otros procesos electroquímicos.

2.5 Diseño sencillo y económico.

En este aspecto se buscan materiales económicos pero a su vez resistentes, con el fin de que la celda tenga un mayor tiempo de vida media y un bajo costo en su construcción.

Dentro de este diseño sencillo otro aspecto a tomar en cuenta es el tamaño del reactor, el cual se determina de acuerdo a la cantidad de producto que se desea producir o del tiempo de residencia requerido para llevar a cabo las reacciones.

Además se diseñan buscando geometrías simples, con el fin de facilitar la construcción y favorecer la buena hidrodinámica del reactor, este es un detalle muy importante a tomar en cuenta. Se trata de facilitar el paso de los fluidos a través de ella, esto incluye la reducción de cortos circuito o zonas de alta velocidad, al igual que la reducción de zonas de baja velocidad, esto con el fin de obtener un perfil uniforme de velocidades para garantizar una adecuada distribución de corriente y la homogeneidad de los productos.

♣ Gap.- Distancia entre los electrodos.

Una vez que la celda ha sido diseñada, se prueba su funcionamiento. En primer lugar se hacen pruebas con reactores pequeños. Posteriormente se hace el escalamiento a tamaños mayores hasta alcanzar un nivel industrial. A cada escala es necesario hacer su caracterización, y corregir los problemas que se vayan presentando; como pueden ser una mala distribución de los fluidos en el interior o la acumulación de gases electrogenerados, en las siguientes dos secciones del presente trabajo se ahonda un poco en estos dos temas.

3 Tipos de flujo en los reactores electrolíticos.

En el caso de la caracterización del flujo en un reactor electroquímico, pueden ser considerados dos tipos limites de comportamiento hidrodinámico, flujo pistón y flujo perfectamente mezclado. Aunque el comportamiento real de los reactores nunca se ajusta exactamente a estas situaciones idealizadas, en muchos casos se aproxima tanto a estas condiciones que podemos admitir este comportamiento ideal sin incurrir en un error apreciable, sin embargo, en otros casos las desviaciones pueden ser muy grandes. Estas son originadas por formación de canalizaciones del flujo, por recirculación del fluido, o por formación de zonas estancadas o muertas en el reactor, en la figura 3.1 se representan algunos casos. En todos los casos deben evitarse, lo mas posible, estas desviaciones, que siempre originan una disminución en la eficiencia del reactor.

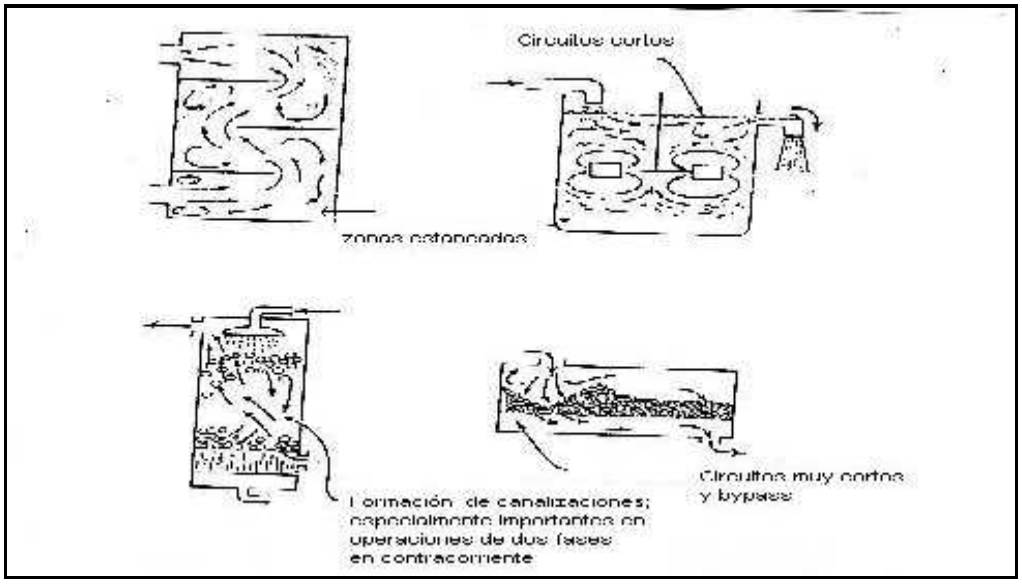


Figura 3.1. tipos de flujo no ideal que pueden presentarse en equipos de procesos[14].

Los problemas del flujo no ideal están íntimamente relacionados con los cambios de escala, ya que el éxito de una planta depende, en gran parte, del control que se tenga sobre las variables más importantes del proceso. A menudo el factor no controlable en el cambio de escala es la magnitud de la no idealidad del flujo, y con frecuencia, este factor difiere ampliamente entre los equipos grandes y los pequeños; por consiguiente, el desconocimiento de este factor puede conducir a grandes errores en el diseño.

Además las condiciones del flujo de fluidos son importantes para otros aspectos de la Ingeniería Electroquímica tales como:

- Transporte de masa.
- Distribución de la corriente.
- Remoción del gas en los electrodos.

Para determinar que tipo de fluido que se tiene en el reactor de interés, es necesario realizar la caracterización hidrodinámica de este, para lo cual existen distintos modelos matemáticos y algunas técnicas experimentales. En el anexo I se hace un análisis de estos modelos.

4 Producción de gases en los electrodos.

En las celdas para la producción de cloro-álcali se desarrollan reacciones que producen burbujas de gas, las cuales pueden causar diversos problemas en el interior. En una fase gaseosa, bajo ciertas condiciones, no existe la transferencia de carga, por lo tanto al acumularse las burbujas en el interior de la celda provocan el incremento de la resistencia eléctrica, con ello el aumento en el voltaje de celda y el incremento en el consumo energético del proceso. Además que se ve afectada la transferencia de masa hacia y en el electrodo[15].

Por otra parte, las burbujas también afectan la hidrodinámica del reactor modificando los caminos preferenciales del flujo en el interior, así mismo provocan mayor turbulencia y retromezclado de la solución.

Existen mas efectos de los gases en el interior de los reactores pero estos son los mas significativos, la suma de todos estos efectos provoca una modificación en la eficiencia global de la celda, de ahí que se vuelva de gran importancia que al diseñar este tipo de reactores se busquen configuraciones que eviten la acumulación de gas o que promuevan la salida de este, esto con el fin de que las burbujas permanezcan el menor tiempo posible en el interior de la celda y con ello minimizar los efectos negativos que pudiesen provocar en el desempeño del reactor.

Las burbujas de gas se desarrollan en núcleos, las cuales crecen en tamaño para finalmente romperse y separarse del núcleo y así elevarse en el liquido hasta salir del reactor. Los electrodos en los cuales evolucionan gases actúan de dos formas, la primera como promotor de una reacción química por la cual se genera una especie que se difunde en el liquido adyacente, y la segunda como un medio físico que ayuda a liberar la sustancia disuelta en el liquido con la formación de una fase gaseosa.

El crecimiento de las burbujas se describe por la ley de movimiento de Rayleigh[16], la cual da como resultado la siguiente ecuación:

$$\frac{dR}{dt} = \left[\frac{2}{3} \frac{\Delta P}{\rho_L} \left[1 - \left(\frac{R_c}{R} \right)^3 \right] \right]^{0.5} \qquad (4.1)$$

En donde R es el radio de la burbuja de gas electro generado, R_c es el radio crítico de la burbuja, ΔP es la diferencia de presión y ρ_L es la densidad del electrolito.

4.1 Crecimiento de burbujas en el electrodo.

La mayoría de los autores admiten tres etapas de crecimiento[14,16,17]. Primera, cuando la burbuja inicia su proceso de crecimiento, en esta etapa el gas electrogenerado no forma burbujas si no que se disuelve hacia el seno de la solución. Esto depende de la inercia, es decir que el gas necesita vencer la presión ejercida por el fluido.

La segunda etapa, es cuando se forma un núcleo de gas en la superficie del electrodo, esto depende de la viscosidad del electrolito y de las fuerzas interfaciales, es decir depende de la naturaleza misma del electrolito.

Y la tercera etapa, en la cual la burbuja crece rápidamente provocando que el gas disuelto en la solución adyacente a ella se difunda hacia su interior, esta etapa depende de la diferencia de concentración de la solución a nivel del electrodo. Cabe mencionar que la validez de las leyes de crecimiento se restringe solo a los casos donde las burbujas adheridas no tienen interferencia mutua.

4.2 Diámetro de desprendimiento de las burbujas.

Un problema general de los procesos con burbujas electrogeneradas es el del diámetro de desprendimiento de estas. Una burbuja adherida al electrodo, así como su tamaño, provoca el incremento en la resistencia y por lo tanto el aumento del voltaje de celda, por esta razón se requiere que las burbujas se desprendan del electrodo con el menor diámetro posible.

Durante su crecimiento permanecen unidas a la superficie del electrodo, hasta alcanzar un determinado tamaño para poder desprenderse, este tamaño se conoce como diámetro de desprendimiento. Este se rige por las fuerzas dinámicas, fuerzas de adherencia y la presión. Además depende de otros factores como la concentración y el pH del electrolito, así como de la interfase electrodo-electrolito, de la polaridad, el potencial del electrodo y las condiciones de humedad[14].

Diversos estudios[14] indican que el diámetro de desprendimiento de las burbujas es, también, proporcional a la densidad de corriente e inversamente proporcional al caudal volumétrico del electrolito, es decir que al disminuir la densidad de corriente el diámetro decrece, y al aumentar el caudal volumétrico el diámetro de desprendimiento de la burbuja también disminuye. Todo esto a pH superiores a 3, como se vera mas adelante.

En la figura 4.1 se muestra una serie de experimentos en los cuales fue graficado el diámetro de desprendimiento de las burbujas de hidrógeno respecto al tiempo de crecimiento de las burbujas a diferentes densidades de corriente, esto fue realizado por N. P. Brandon y G. H. Kelsall en 1984[17].

En la tabla II se hace la comparación de los experimentos citados, en ella se aprecia mas claramente que para el H_2, al aumentar la densidad de corriente aumenta también el diámetro de desprendimiento de las burbujas generadas en un electrodo de platino de 25 μm de diámetro.

Tabla II. Diámetro de desprendimiento de la burbuja de H_2

	Tamaño de la burbuja a un tiempo t (μm)		
Densidad de corriente (KAm^{-2})	5 seg	10 seg	15 seg
10.2	95	100	100
20.4	100	125	150
40.8	105	150	190

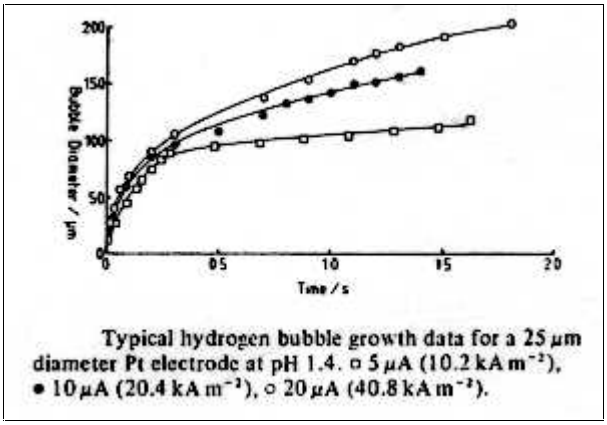


Figura 4.1 diagrama densidad de corriente Vs Diámetro de desprendimiento[17].

Otro factor que afecta al tamaño de salida de las burbujas, es el que involucra a los microflujos que se generan por el mismo crecimiento de estas, ya que al incrementar su tamaño ejercen cierta presión sobre el electrolito adjunto en todas direcciones, y ejercen presión en las burbujas cercanas. Pero es sabido que a valores altos de flujo inducido externamente, las fuerzas de arrastre del macroflujo exceden al efecto del microflujo, reduciendo el diámetro de salida de las burbujas.

Debido a la combinación de todos estos factores, se hace muy difícil el calculo y la determinación del diámetro de desprendimiento de las burbujas, por lo tanto se consideran la densidad de corriente y la velocidad de flujo los factores que más influyen. Así que para los procesos que generan gases en los electrodos se buscan las densidades de corriente y las velocidades de flujo, más adecuadas.

4.3 Coalescencia de las burbujas.

Otro punto importante a tomar en cuenta en el diseño de las celdas electrolíticas es la coalescencia de las burbujas en la superficie del electrodo, esto ocurre cuando dos burbujas contiguas se llegan a tocar y se unen para formar otra de mayor tamaño, por lo general una de mayor tamaño absorbe a otra menor[15].

En ocasiones las burbujas no se unen pero el simple choque provoca que las dos se desprendan del electrodo sin llegar al máximo diámetro posible, esto ocurre generalmente, cuando las burbujas son del mismo tamaño. El efecto de coalescencia se ve favorecido por la polaridad del electrodo y ocurre en periodos de tiempo muy cortos, del orden de 10^{-4} s.

4.4 Cinética de crecimiento de las burbujas electrogeneradas.

Una descripción adecuada de la química y física involucradas en la nucleación, crecimiento, separación y coalescencia de las burbujas de gas electrogenerado es muy importante para el diseño de las celdas de cloro-álcali.

Una alta densidad de corriente es necesaria para provocar la nucleación y el crecimiento de las burbujas y con esto evitar la disolución del gas en la solución. Al aplicar una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, se empieza a producir gas pero la cantidad no es suficiente para la formación de una burbuja, por lo tanto el

gas producido se disuelve en el electrolito hasta alcanzar la sobresaturación y con esto se crean las condiciones para la nucleación de la burbuja y su posterior desarrollo.

Para el análisis de la cinética del crecimiento de la burbuja una de las formulas utilizada es la siguiente:

$$r(t) = \quad t^{x} \tag{4.2}$$

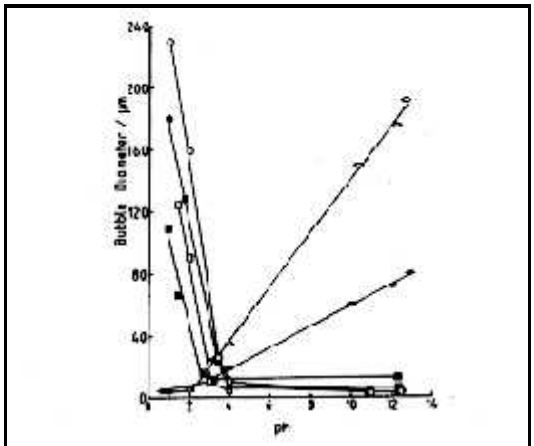
Donde r(t) es el radio en función del tiempo, β es el coeficiente de crecimiento y x es un coeficiente de tiempo.

Existe un tiempo corto (t<10 ms) de inducción para la nucleación de la burbuja, el cual es requerido para alcanzar la súper saturación del electrolito adyacente al electrodo. En esta etapa el crecimiento de la burbuja está controlado hidrodinámicamente, o sea que depende de la inercia del liquido a permanecer estable. En periodos de tiempo medio, el elevado crecimiento inicial da como resultado un rápido decrecimiento en la súper saturación local, y el gas disuelto ahora se difunde hacia la superficie de la burbuja. Finalmente para periodos de tiempo largos del orden de t >100 ms existe un gradiente de concentraciones de gas entre la base de la burbuja y el electrodo, el gas se inyecta a la burbuja directamente en su interior.

La eficiencia de la corriente aumenta al incrementar la relación tiempo-diámetro de la burbuja, es decir, a un periodo largo de tiempo mayor diámetro de burbuja[17]. Esto refleja el dominio de la etapa en la cual el crecimiento se rige por la inyección de gas.

En estudios previos[17], como parte de la cinética de crecimiento, se determinó la influencia del pH en el diámetro de desprendimiento de las burbujas de H_2, O_2 y Cl_2. En estos estudios se puede observar que existe un punto de carga cero a un pH entre 2 y 3, cuando el pH>3 la burbuja se carga negativamente y a un pH <2 se carga positivamente. Esto hace suponer que la interacción electrostática en la doble capa electrodo-gas controla el tamaño de la burbuja, y que las dos fases se encuentran

separadas por una pequeña película de liquido. Por ejemplo una burbuja de cloro generada a un pH<2 se carga positivamente, de tal forma que debido a la polarización del electrodo es repelida desprendiéndose de este al adquirir un diámetro menor a una generado a pH>3, ya que esta será retenida por la carga electrostática en el electrodo el mayor tiempo posible y con ello alcanza un diámetro de desprendimiento mayor.



Effect of pH on the departure diameter of H_2 (○ – 2.2 V, 10 μA; ● – 1.4 V, 5 μA; □ – 1.08 V, 1 μA; ■ – 0.78 V, 0.5 μA) and O_2 (○ 3.2 V, 10 μA; ◆ 2.1 V, 1 μA) bubbles at a 10 μm diameter Pt electrode.

Figura 4.2 efecto del pH en el diámetro de desprendimiento de burbujas de H_2 y O_2[17]

En la figura 4.2 se muestran los experimentos realizados[17], donde se observa el efecto del pH en el diámetro de desprendimiento de las burbujas de H_2 y O_2, en ella se puede apreciar que a pH inferiores a 2 el diámetro decrece rápidamente y a valores de pH superiores a 4 el diámetro aumenta, con lo que se demuestra lo dicho anteriormente.

En la tabla III se presenta la comparación de este efecto para las burbujas de H_2 y O_2.

Tabla III. Influencia del pH burbujas de H_2 y O_2 [17]

	Diámetro («m) de la burbuja de H_2			
pH	**10 «A**	**5 «A**	**1«A**	**0.5 «A**
1	235	180	125	110
2	160	125	90	70
4	30	25	15	10
6	10	15	17.5	20
8	7.5	7.5	12	17.5
10	5	5	10	17.5
	Diámetro («m) de la burbuja de O_2			
pH	**10 «A**		**1«A**	
1	5		5	
2	10		10	
4	40		20	
6	80		40	
8	120		60	
10	160		70	

En la figura 4.3 se presentan los resultados del efecto del pH para burbujas de Cl_2.

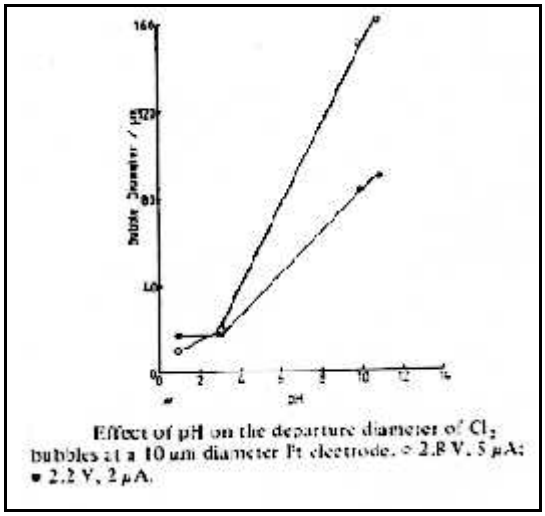


Figura 4.3 Efecto del pH en el diámetro de desprendimiento de las burbujas de Cl_2[17]

En la tabla IV se muestra la influencia del pH en el diámetro de desprendimiento de las burbujas de Cl_2, en ella se puede observar como a valores bajos de pH el diámetro es pequeño, mientras que al aumentar el pH la burbuja tiene un diámetro de desprendimiento mayor.

Tabla IV Influencia del pH para las burbujas de Cl_2[17]

pH	Diámetro («m) a 2.8 V	Diámetro («m) a 2.2 V
1	10	20
3	15	15
10	150	80
11	160	90

Se puede observar claramente que a pH inferiores a 3 el diámetro de desprendimiento de las burbujas de Cl_2, disminuye al aumentar la densidad de corriente; caso contrario a pH altos que el diámetro aumenta al aumentar la corriente. Por lo tanto es importante que la reacción de oxidación del cloro, se lleve a cabo a pH preferentemente ácidos, ya que las densidades de corriente usadas son muy altas; esto con el fin de obtener burbujas pequeñas y facilitar la salida de estas del interior del reactor.

5 Aplicaciones del modelo de dispersión axial de Levenspiel.

Después de estudiar todos los problemas que pueden causar las burbujas de gas en el interior de los celdas electrolíticas, en particular los causados en relación a la hidrodinámica, es posible entonces analizar las aplicaciones que algunos autores han encontrado de los métodos de caracterización hidrodinámica. (Para encontrar mayor información acerca de estos métodos revisar el anexo I)

En el estudio de diversas publicaciones[15,18,19,20] se ha podido constatar que el método mas usado para llevar a cabo la caracterización hidrodinámica de un reactor tipo filtro prensa es el modelo de dispersión axial de Levenspiel, para dicha caracterización en flujo mono/bifásico (en presencia y ausencia de burbujas de gas, tales como Cl_2, H_2), por medio de técnicas de estimulo-respuesta, el método más sencillo, es la inyección de una solución saturada (pulso marcador), de cualquier sustancia que pueda ser registrada mediante una señal de salida, a la entrada del reactor la cual sirve como un estimulo, mientras que la respuesta es la presentación de esta solución a la salida del recipiente en función del tiempo. La dispersión de las moléculas de esta solución dentro del reactor producen como respuesta una curva Gaussiana, cuya dispersión puede ser calculada siguiendo la suposición de un modelo de flujo estándar.

Anteriormente, se ha caracterizado la hidrodinámica en flujo monofásico y bifásico. De un reactor de placas paralelas, las curvas experimentales de conductividad vs tiempo (curvas C) después de su normalización se comparan con el modelo de dispersión axial de Levenspiel. Los parámetros de este modelo son: el tiempo de residencia del fluido (τ) y el número de Péclet, (*Pe*), el cual es la inversa del módulo de dispersión del recipiente[18]. La respuesta prevista de acuerdo a este modelo es dado por:

$$C(t) = \frac{Pe^{1/2}}{2\tau(\pi\theta)^{1/2}} exp\left[\frac{-Pe(1-\theta)^2}{4\theta}\right] \tag{5.1}$$

Esta ecuación, es parecida a la ecuación de Levenspiel, utilizada para recipientes abiertos con dispersión grande, la única diferencia consiste en la multiplicación del tiempo de residencia por 2 en la parte del denominador.

θ, en este modelo es un tiempo adimensional[19] igual a t/τ. Y el número de Péclet esta definido como:

$$Pe = \left(\frac{uL}{D}\right) \text{ o } \frac{1}{Pe} = \left(\frac{D}{uL}\right) \tag{5.2}$$

Donde u, es la velocidad promedio del fluido, L es la longitud del electrodo y D, es el coeficiente de dispersión axial.

Sin embargo el fluido en el seno de la solución y cerca de la pared tienen diferentes velocidades promedio y por lo tanto u, puede ser tomada como L/τ, donde L, es el largo característico del electrodo, por consiguiente:

$$Pe = \frac{L^2}{D\tau} \tag{5.3}$$

Después de ser obtenido Pe, el D (coeficiente de dispersión axial) puede ser calculado por la ecuación 5.3, ya que L es conocido.

Fleischmann[20] demostró que las curvas previstas por el modelo de dispersión axial de Levenspiel, se ajustaban perfectamente a las curvas experimentales realizadas en flujo monofásico y bifásico, concluyendo con estos resultados que este modelo era adecuado para la caracterización hidrodinámica de un reactor de placas paralelas.

Posteriormente P. Trinidad y F. Walsh, hicieron la caracterizaron del comportamiento hidrodinámico de un reactor[21] (FM01-LC), por medio de la técnica de estimulo-respuesta usando una solución de cloruro de potasio (1 x 10 $^{-4}$ M.) Las respuestas obtenidas de conductividad vs tiempo (curva C) después de su normalización fueron comparadas con el modelo de Levenspiel.

Pero en esta ocasión no fue seguida la metodología de Fleischmann, primeramente se evalúa la varianza, la cual es un parámetro que caracteriza el grado de dispersión dentro del recipiente. Después de evaluar la varianza a los diferentes caudales volumétricos, fue determinado que este parámetro tiene un valor por encima de 0.025, lo cual indica una dispersión grande dentro del reactor, por lo tanto se tomó en cuenta el modelo para dispersiones grandes para recipientes abiertos.

Es decir:

$$C_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta\left(\frac{D}{uL}\right)}} exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta\left(D/uL\right)}\right] \tag{5.4}$$

con media y varianza

$$\theta_C = \frac{\tau_C}{\tau} = 1 + 2\,D/uL \tag{5.5}$$

$$\sigma_\theta{}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2\frac{D}{uL} + 8\left(\frac{D}{uL}\right)^2 \tag{5.6}$$

Debido a los resultados encontrados en los estudios mencionados, se concluye que este modelo es el mas adecuado, hasta el momento, para caracterizar y ajustar las curvas experimentales en reactores de placas paralelas.

6 Caracterización Electroquímica.

6.1 Eficiencia de las celdas electrolíticas para cloro-sosa.

La celda diseñada y caracterizada mediante los conceptos estudiados en los capítulos anteriores, debe ser ahora caracterizada en cuanto a eficiencia y rendimiento se refiere.

En todo proceso industrial el parámetro mas importante a considerar es la rentabilidad, criterio a través del cual se toman decisiones trascendentales en la empresa, sobre todo en el aspecto del diseño de una planta.

Generalmente, para el calculo de la rentabilidad de un proceso se habla de aspectos globales y no de unidades de proceso; pero es de gran utilidad contar con una serie de criterios que permitan evaluar el funcionamiento de cada unidad del proceso, dado que esto facilita la comparación entre otros sistemas de la misma naturaleza o sistemas alternativos.

La eficiencia de una celda se incluye diversos criterios de evaluación como son: la tasa de conversión, eficiencia de la corriente, rendimiento farádico y el rendimiento global del proceso[11].

6.1.1 Tasa de conversión.

Es la fracción del reactivo original que ha sido transformado en un tiempo determinado, y se define como:

$$X_r = \frac{m(0) - m(t)}{m(0)} = 1 - \frac{m(t)}{m(0)} \tag{6.1}$$

donde m(0) es la cantidad de reactivo al inicio del proceso, expresado en unidad de masa, y m(t) es la cantidad de ese reactivo después de haber transcurrido un determinado tiempo t.

Esta tasa de conversión puede ser calculada para reactores tipo batch y del tipo flujo continuo, para el primer caso la ecuación 7.1 se puede utilizar de esa forma, o bien en términos de concentración en lugar de masa. En el caso de un reactor de flujo continuo la ecuación se modifica de la siguiente forma.

$$X_r = \frac{C(entrada) - C(salida)}{C(entrada)} = 1 - \frac{C(salida)}{C(entrada)} \tag{6.2}$$

6.1.2 Eficiencia de la corriente.

Cualquier reacción electroquímica es un proceso de superficie, por lo cual es conveniente expresar la velocidad de reacción por unidad de área, de esta forma la eficiencia de la corriente se define como:

$$\frac{1}{A}\frac{dm}{dt} = \frac{1}{A}\frac{I}{nF} \tag{6.3}$$

donde n es el numero de electrones que intervienen en la reacción y F es la constante de Faraday. Teóricamente se pensaría que el 100% de la corriente es utilizada para desarrollar la reacción principal, pero en la practica esto no ocurre; es decir, existen reacciones secundarias que consumen parte de la corriente que pasa a través del electrodo. Por lo tanto se vuelve importante tener un parámetro que indique la proporción de la corriente utilizada en la reacción de interés, de esta forma la eficiencia de la corriente se calcula de la siguiente forma:

$$f = \frac{Q}{Q_{total}} \tag{6.4}$$

donde Q_{total} es la carga total del proceso y Q es la carga necesaria para el producto principal. Naturalmente la eficiencia de la corriente también se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$f = \frac{I}{I_{total}} \tag{6.5}$$

6.1.2.1 Ley de Faraday.

La relación entre la carga y la cantidad de materia oxidada o reducida en un electrodo fue cuantificada en primer lugar por Michael Faraday en 1830 [22,23]. Esta relación se engloba en dos principios para procesos electrolíticos.

- La cantidad de producto formado es directamente proporcional a la carga transferida.

- Para una cantidad especifica de carga transferida, la masa del producto formado es proporcional al peso equivalente electroquímico de los productos.

Estos dos principios pueden ser considerados en una ecuación de estado:

$$m = \frac{sMIt}{nF} \tag{6.6}$$

donde m es la masa de la especie en cuestión, s es el coeficiente estequiométrico, M es el peso molecular, I la corriente aplicada y t es el tiempo. Un peso equivalente electroquímico es: $\frac{sM}{nF}$. Frecuentemente, la reacción en el electrodo esta escrita de tal forma que al inicio el material consumido o producido tiene un coeficiente igual a 1. Por ejemplo, se calcula la masa de H_2 consumido en la reacción 6.7 puede ser igual a 1.

$$2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow H_2 \tag{6.7}$$

Esto debido a que una reacción en el electrodo puede ser multiplicada siempre por cualquier constante con el fin de hacer que la especie de interés tenga un coeficiente de 1, la constante s es omitida en la escritura de la ley de Faraday. Esta ecuación es valida solo para procesos de corriente constante. En otro caso la cantidad de corriente se integra en el intervalo de tiempo para calcular Q, que es la carga transferida en ese periodo de tiempo.

$$Q = \int_0^t I dt \tag{6.8}$$

El Faraday es el mayor numero posible de cargas transferidas para la oxidación o reducción de un mol de un compuesto en un proceso electroquímico.

$$\frac{6.02x10^{23}\, electrones / equivalente}{6.28x10^{18}\, electrones / C} = 96500 \frac{C}{equivalente} \tag{6.9}$$

Cuando se requiere una extrema exactitud, puede ser utilizado un valor de 96485 C/equivalente. En algunos cálculos en ingeniería, específicamente, en la aplicación de baterías, se usa como valor de Faraday 26.8 Ampere * hora (A.h).

La ley de Faraday reporta el valor teórico de la masa transformada en una muestra para una cantidad especifica de carga transferida. Existen diversas causas por las cuales el total de la carga transferida no es utilizada por la reacción principal.

- Algunas de las cargas transferidas en los electrodos son consumidas por procesos parásitos.

- El total de los reactantes no son consumidos.

- El proceso electroquímico postulado no corresponde al proceso que realmente se lleva a cabo.

- Algunos de los materiales de la muestra se consumen en mayor medida de lo esperado.

6.1.3 Rendimiento farádico.

Este concepto se deriva de la eficiencia de la corriente, el cual se calcula a partir de la suposición que el 100% de la corriente que pasa por el electrodo en un periodo de tiempo determinado, es utilizada por la reacción principal. Este valor se compara con la disminución real del reactivo principal, de esta forma la ecuación queda:

$$R_f = \frac{\Delta m_{real}}{\Delta m_{teorico}} \tag{6.10}$$

donde Δm_{real} es la diferencia real en la masa del reactivo principal después de un tiempo t, y $\Delta m_{teórico}$ es la diferencia en la masa de este reactivo en el supuesto de que el total de la corriente es utilizada para la reacción principal.

6.1.4 Rendimiento Global del proceso.

Este parámetro representa la cantidad deseada de producto, obtenida por unidad de masa de reactivo consumido, de acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$___{p} = \frac{n_r m_p}{n_p (m(0) - m(t))} \tag{6.11}$$

donde n_r y n_p son los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos respectivamente. En la practica se desea que este rendimiento sea lo mas cercano posible al 100% , ya que al disminuir el rendimiento aumentan, indirectamente, los costos debido a que se vuelve necesario purificar los reactivos, o de otra forma repercutirá en la pureza del producto.

Una derivación del rendimiento global es el rendimiento instantáneo, este se calcula con la siguiente ecuación:

$$___{i} = \frac{n_r dm_p}{n_p dm_r} \tag{6.12}$$

esta ecuación describe la fracción de reactivo que desaparece a cada instante para obtener el producto P.

En caso de que el reactivo no utilizado pueda ser reutilizado en el proceso mediante un circuito de recirculación, el rendimiento se basa en la cantidad de reactivo en el circuito de la solución. A este rendimiento se le conoce como rendimiento operacional y se define de la siguiente manera:

$$\bar{\ }_{o} = \frac{n_r m_p}{n_p m(0)} \tag{6.13}$$

el rendimiento operacional se relaciona con el rendimiento del proceso mediante la formula:

$$\bar{\ }_{o} = \bar{\ }_{p}(1 - X_r) \tag{6.14}$$

6.2 Consumo Energético de la celda.

Los costos de la energía consumida en una celda electroquímica están ligados a la eficiencia de la misma. El consumo de energía puede referirse a la cantidad de sustancia producida en base molar, másica o volumétrica[11].

$$Consumo\ \ de\ \ energía\ \ molar = \frac{-nFE_{cell}}{f} \tag{6.15}$$

donde *f* es la eficiencia de la corriente, n el numero de electrones, E_{cell} es el voltaje de celda y F la constante de Faraday. La forma mas común de utilizar esta formula es:

$$Consumo\ \ de\ \ energía\ \ especifico = \frac{-nFE_{cell}}{fM} \tag{6.16}$$

donde M es la masa en Kg.

Para productos gaseosos o líquidos la formula es:

$$Consumo \quad de \quad energía \quad volumetric \quad o = \frac{-nFE_{cell}}{fV_m} \tag{6.17}$$

esta ecuación puede utilizarse cuando se conoce el volumen molar (V_m) de sustancia producida.

Puesto que la constante de Faraday tiene valores en A s mol^{-1} y E_{cell} en volts, entonces E_c (consumo energético) toma valores de J mol^{-1} para la ecuación (6.15), Jkg^{-1} en la ecuación (7.18) y J m^{-3} para la (6.17). esto es mas comúnmente expresado en K W h mol^{-1}, K W h kg^{-1} o K W h m^{-3}. Esta operación se realiza fácilmente dividiendo el lado derecho de la ecuación (6.15 – 6.17) entre $3.6x10^6$.

Lo anterior muestra que el consumo energético de una celda no depende directamente de la densidad de corriente, solo del voltaje de celda y la eficiencia de la corriente (porque el paso de corriente es esencial para la conversión de reactivos a productos. La carga para formar un mol de producto esta determinada por la ley de Faraday).

El consumo de la energía puede ser minimizado seleccionando las condiciones adecuadas de la electrolisis, tales que la corriente se utilice solamente para la reacción de interés y hacer que el voltaje de celda sea lo mas bajo posible.

Otros autores[22] expresan el consumo energético de manera diferente pero coinciden en su apreciación de la dependencia del E_c con la eficiencia y el voltaje de celda. Para el calculo del consumo utilizan la siguiente ecuación:

$$E_c = 1/Y_E \tag{6.18}$$

siendo Y_E el campo energético, el cual se define de la siguiente forma:

$$Y_E = \frac{0.036\, f}{nE_{cell}} \tag{6.19}$$

Y_E tiene unidades en k mol / KW h.

La ecuación mas usada por diversos autores es la (6.16), además tomando en cuenta los parámetros a medir y controlar, esta puede ser utilizada para desarrollar la determinación del consumo energético de la celda de estudio.

Referencias

1.- Klaus Naumann: *La Chimie du Chlore dans la Nature,* Can Tox Inc. 1993. ♣

2.- G.W. Gribble, *Naturally Occurring Organohalogen Compounds,* A Survey. J. Nat. Prod.55 No.10 (1992) p. 1353-1395. ♣

3.- S.L. Neidleman and J. Geigert, *Biohalogenation, principles, basic roles and applications*, Ellis Horwood, (1986). ♣

4.- R. M. More, *The Natural Production of Volatile Organochlorines in the Oceans,* Delhousie University, Canadá, Febrero 1995. ♣

5.- G. Asplund, W. B. de Leer, *The Occurrence and Origin of Organochlorines in Soil* Universidad de Linköping, Suecia, TNO,Holanda, Febrero 1995. ♣

6.- C. Rappe, *The Natural Formation of Polychlorinated Dioxins and Dibenzofurans*, Universidad de Umea, Suecia, Febrero 1995. ♣

7.- G. Müller, G Nkusi y H.F. Schöler, *Natural Organohalogens in Sediments*, Univ. de Heilderberg, 1995. ♣

8.- D. B. Harper, *"The Natural Production of Organochlorines by Terrestrial Fungi and Plants,* The Queen's University, Belfast, Febrero 1995. ♣

9.- Oxychem, *Caustic potash handbook,* Occidental Chemical Corporation, Basic Chemicals Group, Dallas Texas, USA 1995.

♣ Extraídos de http://www.amiclor.org/opciones/info_clor.shtml

10.- D. Pletcher and F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry,* Department of Chemistry, University of Southampton, and Department of Chemistry, Portsmouth Polytechnic, 1990.

11.- Oropeza, M.T.,Ponce de León, C., Gonzales,I. 2000, *Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos,* México DF., Universidad Autónoma Metropolitana.

12.- F. Goodridge, K. scott, *Electrochemical process engineering*, University of Newcastle upon Tyne, USA, 1995.

13.- T. C. Wellington, *Modern Chlor-Alkali Technology, Vol. 5,* Hays Chemical distribution Ltd., Sandbach, Cheshire, UK., 1992.

14.- Vogt, H., *The problem of the departure diameter of bubbles at gas-evolution electrodes*, Fachbereich Verfahrens und Umwelttechnik, Technische fachhochschule Berlin, D-1000 Berlin 65, F.R.G., 1988.

15.- W. S. Wu, G. P. Rangaiah., *Effect of gas evolution on dispersion in an electrochemical reacto"*, Journal of Applied Electrochemistry, 1993., pp (113-119).

16.- Vogt, H., *Gas-evolving electrodes*, Fachbereich Verfahrens und Umwelttechnik, Technische fachhochschule Berlin, D-1000 Berlin 65, F.R.G., 1986.

17.- N. P. Brandon, G. H. Kelsall, *Growth kinetics of bubbles electrogenerated at microelectrodes,* Department of mineral resourses engineering, Imperial College, London SW7 2BP, UK., 1984.

18.- Levenspiel O., *Chemical reaction engineering,* Department of Chemical Engineering, Oregon State University, 1972.

19.- W. S. WU, G. P. Rangaiah y M. Fleischmann., *Effect of gas evolution on dispersion in an electrochemical reactor,* Journal Of Applied Electrochemistry 23, (1993), 113-119.

20.- M Fleischmann, J. Ghoroghchian and R. E. W. Jansson, Journal Of Applied Electrochemistry, 9, (1979) 427.

21.- P. Trinidad and F. C. Walsh, *Hidrodynamic behaviour of the FM01-LC reactor,* Electrochemical Acta, 4, (1996), pp 493-502.

22.- G. Prentice, *Electrochemical Engineering principles*, The Johns Hopkins University, University of Houston, 1991.

23.- H. Wendt, G. Kreysa, *Electrochemical Engineering (Science and technology in chemical and other industries)* , Institut Für Chemische Technologie, TU Darmstadt, Darmstadt Germany, 1999.

24.- J.M., Izar Landeta, *Métodos Numéricos Para Ingeniería.* Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Unidad Zona Media., San Luis Potosí, S. L. P., México, 1998., (pp. 114)

25.- S. Sealey, *Modern Chlor-Alkali technology, Vol. 7,* Associated Octel Co. Ltd, Ellesmere Port, UK., 1997.