

Formulario de Inscripción y Presentación de Resumen

UNIVERSIDAD / FACULTAD: Universidad Nacional del Litoral./ Facultad de Ingeniería Química.

NÚCLEO DISCIPLINAR / COMITÉ ACADÉMICO: Ingeniería mecánica y de la Producción

TÍTULO DEL TRABAJO: MODELADO DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS BIPOLARES. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CORRIENTES PARÁSITAS SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE.

AUTORES: Eduardo R. HENQUÍN y José M. BISANG

E-MAIL DE LOS AUTORES: ehenquin@fiqus.unl.edu.ar - jbisang@fiqus.unl.edu.ar

RESUMEN:

Debido a los avances en electrocatálisis, los reactores electroquímicos pueden trabajar a mayores densidades de corriente y con menores sobrepotenciales, lo que trae como consecuencia mayor dificultad para lograr la isopotencialidad en los electrodos para así aumentar la eficiencia del equipo. Este efecto puede ser minimizado con el uso de reactores de configuración bipolar. Sin embargo, en ellos parte de la corriente total se canaliza por los conductos de entrada y salida de la solución sin intervenir en el proceso, produciendo las denominadas corrientes parásitas y pudiendo generar distribución de las velocidades de reacción en los electrodos. En este trabajo se presenta un modelo matemático simplificado que permite calcular la corriente parásita y predecir las distribuciones de corriente en los electrodos terminal y bipolar. Se demuestra que las distribuciones están condicionadas por tres números adimensionales y se discute la influencia de los parámetros geométricos

Palabras claves: Reactores Electroquímicos – Electroodos Bipolares

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional del Litoral.

NÚCLEO DISCIPLINAR / COMITÉ ACADÉMICO: Ingeniería mecánica y de la Producción

TÍTULO DEL TRABAJO: MODELADO DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS BIPOLARES. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CORRIENTES PARÁSITAS SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE.

AUTORES: Eduardo R. HENQUÍN y José M. BISANG

E-MAIL DE LOS AUTORES: ehenquin@fiquis.unl.edu.ar - jbisang@fiquis.unl.edu.ar

PALABRAS CLAVES: REACTORES ELECTROQUÍMICOS – ELECTRODOS BIPOLARES

INTRODUCCIÓN

A medida que las investigaciones en electrocatálisis van proporcionando materiales que permiten trabajar a altas densidades de corriente y con menores sobrepotenciales, los denominados electrodos activados, se hace cada vez más conflictiva la alimentación de la corriente y el logro de la isopotencialidad en el electrodo con el fin de conseguir una mayor efectividad del mismo. Este efecto queda notablemente minimizado si se adoptan reactores con electrodos bipolares, por tal motivo puede observarse una tendencia creciente en la práctica industrial para el uso de tales unidades. No obstante, el empleo de reactores electroquímicos con electrodos bipolares trae aparejada una dificultad originada en el hecho de que parte de la corriente se canaliza por circuitos alternativos, conformados por la solución electrolítica contenida en los conductos de alimentación y descarga, en lugar de circular en serie por los electrodos generando las reacciones electroquímicas deseadas. Ello constituye lo que comúnmente se denomina corrientes de fuga, parásitas o de by-pass y que no han sido tomadas en cuenta en los modelos previamente desarrollados en este laboratorio [1]. Las mismas no pueden ser evitadas, pero sí minimizadas, para lo cual se requiere un diseño apropiado del reactor electroquímico.

Es preciso destacar que, a pesar de los trabajos realizados por diferentes autores [2-10]; son escasas las determinaciones experimentales que convaliden los modelos desarrollados. Por otra parte, no se ha tomado en consideración la influencia de estas

corrientes parásitas sobre la posible modificación en la distribución de densidades de corriente en cada electrodo que compone la configuración bipolar.

El objetivo del presente trabajo es analizar, en forma teórica, la influencia de parámetros geométricos (largo del conducto de alimentación; sección del conducto de alimentación y espesor del espacio interelectrodo), sobre las corrientes parásitas o de fuga, y a su vez sobre la distribución de corriente en un reactor electroquímico con un electrodo bipolar y dos electrodos terminales.

MODELADO MATEMÁTICO

La Figura 1 esquematiza un reactor con un electrodo bipolar. La solución es alimentada por la región inferior del reactor y egresa por la superior. Debido a la simetría del sistema, se muestra la parte inferior del reactor.

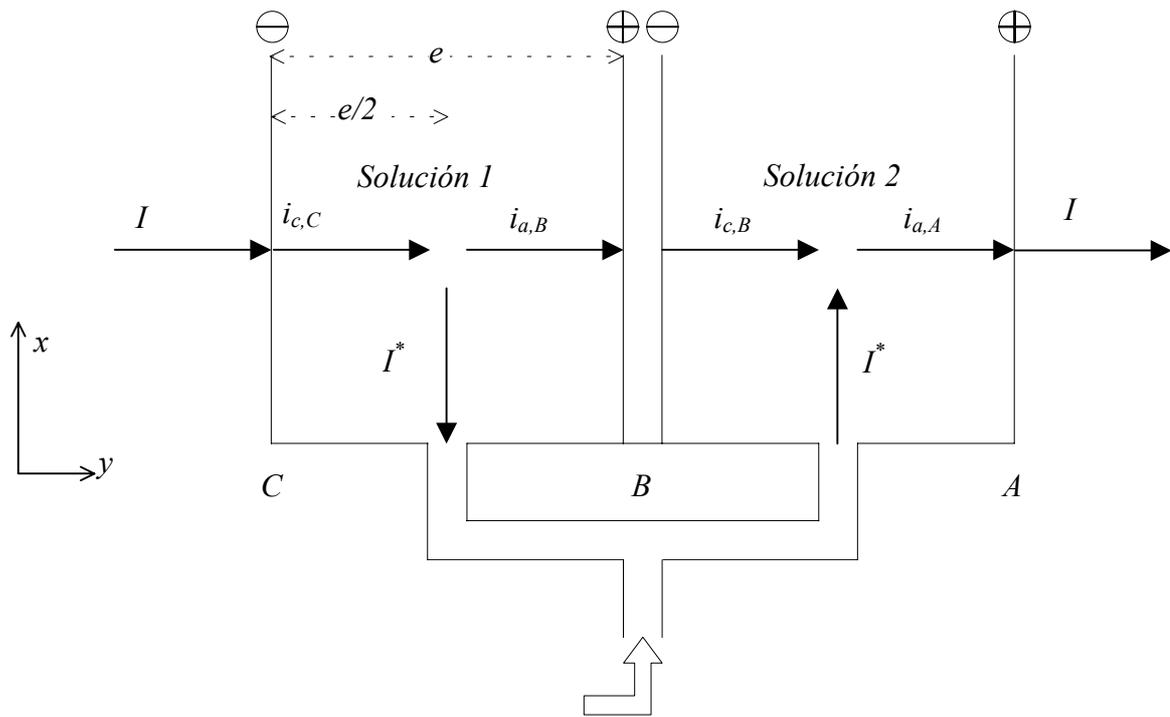


Fig.1. Esquema del reactor con electrodos bipolares segmentados.

Planteando un balance de voltaje a una altura x , resulta

$$U = 2U_0 + \eta_{c,C} [i_{c,C}(x)] + \Delta\phi_{s,1}(x) + \eta_{a,B} [i_{a,B}(x)] + \eta_{c,B} [i_{c,B}(x)] + \Delta\phi_{s,2}(x) + \eta_{a,A} [i_{a,A}(x)] \quad (1)$$

Admitiendo por simetría

$$i_{c,C}(x) = i_{a,A}(x) = i(x) \quad (2)$$

$$i_{a,B}(x) = i_{c,B}(x) = i_B(x) \quad (3)$$

Asumiendo una cinética tipo Tafel para las reacciones electroquímicas

$$\eta = b \cdot [\ln(i) - \ln(i_0)] \quad (4)$$

Aplicando la ley de Ohm para la fase solución

$$\Delta\phi_{s,1}(x) = \Delta\phi_{s,2}(x) = \rho_s e/2 i(x) + \rho_s e/2 i_B(x) \quad (5)$$

Reemplazando las ecuaciones (2) - (5) en la ecuación (1) y reordenando, resulta:

$$[b_c + b_a] \ln [i(x)] + [b_c + b_a] \ln [i_B(x)] + \rho_s e [i(x) + i_B(x)] = C1 \quad (6)$$

Siendo

$$C1 = U - 2U_0 + 2b_a \ln(i_{0,a}) + 2b_c \ln(i_{0,c}) \quad (7)$$

Planteando un balance de voltaje a través de los conductos de alimentación resulta:

$$U = U_0 + \eta_{c,C} [i_{c,C}(x)] + \Delta\phi_{s,1}(x)|_{e/2}^0 + \Delta\phi_{s,1}(x)|_x^0 + \Delta\phi_s|_G + \Delta\phi_{s,2}(x)|_0^x + \Delta\phi_{s,2}(x)|_0^{e/2} + \eta_{a,A} [i_{a,A}(x)] \quad (8)$$

siendo

$$\Delta\phi_{s,1}|_{e/2}^0 = \Delta\phi_{s,2}|_0^{e/2} = \rho_s \frac{e}{2} i(x) \quad (9)$$

Aplicando la ley de Ohm en la fase solución en los conductos de alimentación

$$\Delta\phi_s|_G = \frac{\rho_s G}{A} I^* \quad (10)$$

Haciendo un balance de carga en el volumen de solución mostrado en la Figura 2, se arriba a

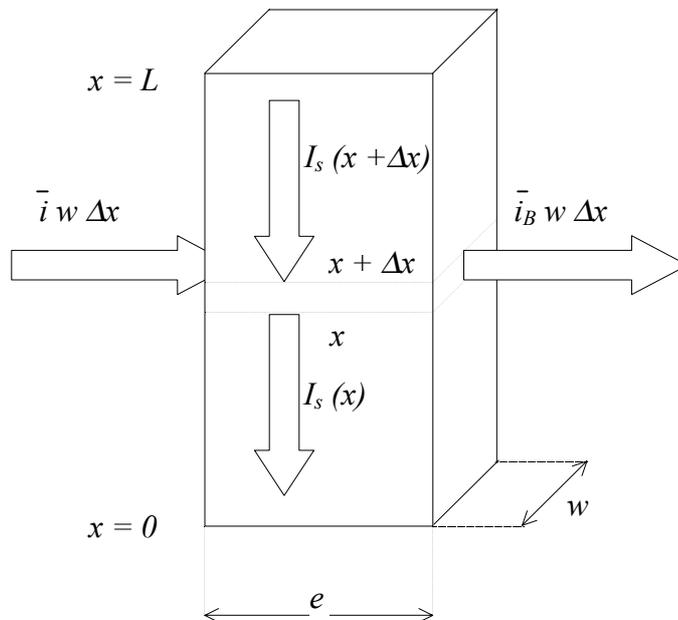


Fig.2. Esquema del volumen de solución tomado para hacer el balance de carga

$$\frac{d i_s(z)}{dz} = -[i(z) - i_B(z)] \frac{L}{e} \quad (11)$$

siendo

$$z = \frac{x}{L} \quad (12)$$

Combinando (11) con la ley de ohm para el volumen de solución analizado e integrando, se obtiene

$$\Delta\phi_{s,1}\Big|_z^0 = \Delta\phi_{s,2}\Big|_0^z = \rho_s L \frac{I^*}{A} z - \frac{\rho_s L^2}{e} \int_0^z \int_0^z [i(z) - i_B(z)] dz dz \quad (13)$$

Reemplazando las ecuaciones (9), (10), y (13) en la ecuación (8) y reordenando, resulta:

$$[b_c + b_a] \ln i(z) + \rho_s e i(z) + \frac{\rho_s G I^*}{A} + \frac{2 \rho_s L I^*}{A} z - \frac{2 \rho_s L^2}{e} \int_0^z \int_0^z [i(z) - i_B(z)] dz dz = C2 \quad (14)$$

siendo

$$C2 = U - U_0 + b_a \ln i_{0,a} + b_c \ln i_{0,c} \quad (15)$$

Asumiendo

$$[i(z) - i_B(z)] \neq f(z) \quad (16)$$

$$[i - i_B] = \left[\frac{i - i_B}{w L} \right] = \frac{2 I^*}{w L} \quad (17)$$

Sustituyendo (17) en (14) y reordenando, resulta

$$[b_c + b_a] \ln i(z) + \rho_s e i(z) + \lambda(z) = C2 \quad (18)$$

siendo

$$\lambda(z) = \rho_s I^* \left[\frac{G}{A} + \frac{2 L}{w e} (z - z^2) \right] \quad (19)$$

Evaluando (18) y (19) en $z = 0$, y combinando con (18), se arriba a

$$\ln \left[\frac{i(z)}{i(0)} \right] + \gamma \left[\frac{i(z)}{i(0)} - 1 \right] = -\omega [z - z^2] \quad (20)$$

Combinando (11) y (6) con (18) y (19), se arriba a

$$[b_c + b_a] \ln i_B(z) + \rho_s e i_B(z) = C1 - C2 + \lambda(z) \quad (21)$$

Evaluando (19) y (21) en $z = 0$, y combinando con (21), resulta

$$\ln \left[\frac{i_B(z)}{i_B(0)} \right] + \gamma' \left[\frac{i_B(z)}{i_B(0)} - 1 \right] = \omega [z - z^2] \quad (22)$$

siendo

$$\gamma = \frac{\rho_s e i(0)}{[b_c + b_a]} \quad (23)$$

$$\gamma' = \frac{\rho_s e i_B(0)}{[b_c + b_a]} \quad (24)$$

$$\omega = \frac{2 L \rho_s I^*}{w e [b_c + b_a]} \quad (25)$$

Donde las ecuaciones (23), (24) y (25), representan números adimensionales con el siguiente significado:

$$\gamma = \frac{\text{resistencia axial de la solución}}{\text{resistencia de polarización evaluada a la corriente total}} \quad (26)$$

$$\gamma' = \frac{\text{resistencia axial de la solución}}{\text{resistencia de polarización evaluada a la corriente bipolar}} \quad (27)$$

$$\omega = \frac{\text{resistencia longitudinal de la solución}}{\text{resistencia de polarización evaluada a la corriente de fuga}} \quad (28)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Procediendo a la resolución iterativa de las ecuaciones (20) y (22), considerando las ecuaciones (23) – (25) y (14) evaluada en $z = 0$, se arriba a las distribuciones de corriente en los electrodos terminales y bipolares.

La Figura 3 muestra la distribución de corriente para distintos valores de la sección transversal del conducto de alimentación. Un aumento en A , produce que las corrientes parásitas tengan menor resistencia al paso por el canal que una las diferentes secciones del reactor, y como consecuencia se origina un notable incremento en la distribución de corriente.

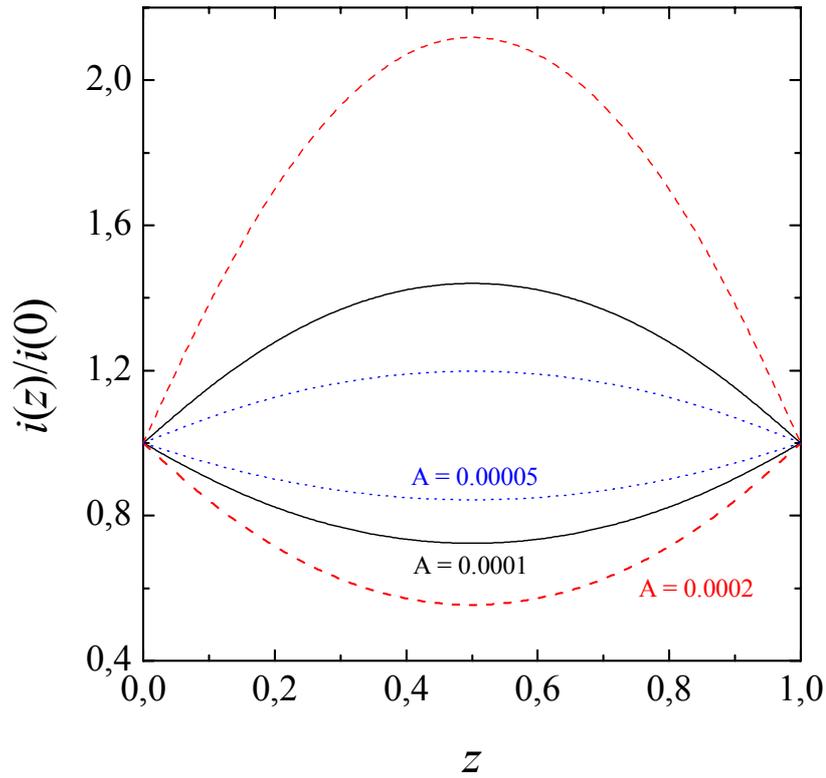


Fig.3. Distribución de corriente paramétrica en la sección transversal del conducto de entrada A. *Cóncava*: electrodo terminal. *Convexa*: electrodo bipolar

La Figura 4 muestra que al disminuir el espacio interelectrodo, se incrementa la distribución de densidades de corriente. Este comportamiento puede comprenderse atendiendo a que, al aumentar e , se incrementa el área de flujo de I^* en el interior del reactor ($w e$), luego las regiones del electrodo alejadas de la entrada tienen menor resistencia para contribuir a I^* , con lo cual la distribución se uniformiza. Por el contrario, si e es muy chico, sólo van a aportar a I^* las zonas próximas a la entrada ocasionando una distribución muy marcada.

La figura 5 indica que el largo del conducto de alimentación G , influye inversamente sobre la distribución de corriente, ya que al acortarse la distancia entre las diferentes secciones del reactor, se ofrece menor resistencia para que se canalicen las corrientes parásitas.

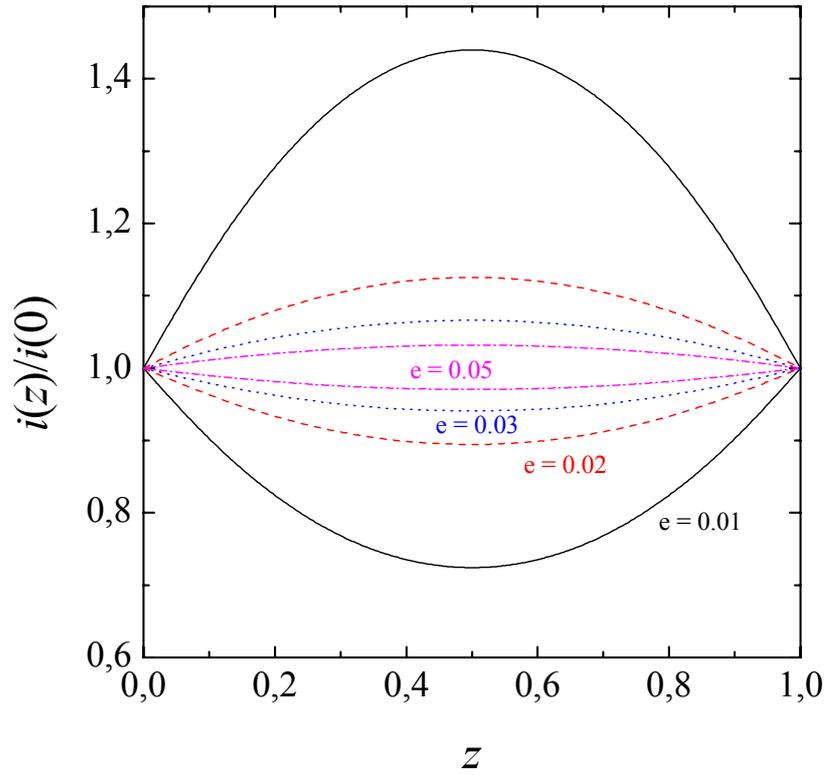


Fig.4. Distribución de corriente paramétrica en el espacio interelectrodo e .
Cóncava: electrodo terminal. *Convexa*: electrodo bipolar

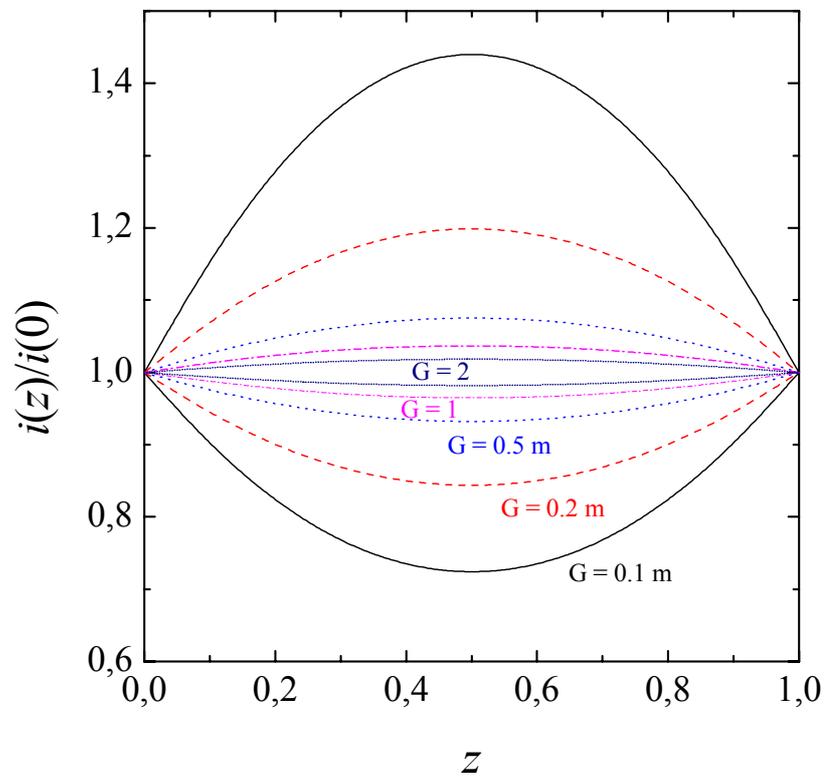


Fig.5. Distribución de corriente paramétrica en el largo del conducto de entrada G .
Cóncava: electrodo terminal. *Convexa*: electrodo bipolar

CONCLUSIONES

Debido a la presencia de corrientes parásitas o de “by pass”, se producen distribuciones de corriente en el reactor. De ese modo, en la zona central del electrodo bipolar la velocidad de reacción puede llegar a duplicar el valor de los extremos.

Es preciso enfatizar que las zonas donde las densidades de corriente son menores, estarán trabajando a una menor velocidad de reacción electroquímica y el reactor estará desaprovechado. Por otra parte, las regiones donde las densidades de corriente son mayores, estarán operando a una mayor velocidad de reacción con el riesgo de dañar severamente la membrana separadora y los mismos electrodos, perdiendo así su eficiencia.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y Universidad Nacional del Litoral. E.R.H. agradece a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por la Beca otorgada.

NOMENCLATURA

- A sección transversal del conducto de alimentación (m^2)
- b_i constante de la ecuación de Tafel para la reacción i -ésima ($i = a$ ó c) [$R T / (\alpha F)$] (V)
- $C1$ constante definida por la ecuación (7)
- $C2$ constante definida por la ecuación (15)
- e distancia interelectrodo (m)
- F constante de Faraday ($Cb \text{ mol}^{-1}$)
- G largo del conducto de alimentación (m)
- i densidad de corriente ($A \text{ m}^{-2}$)
- \bar{i} densidad de corriente promedio en la sección Δx del volumen analizado, en el electrodo terminal ($A \text{ m}^{-2}$)
- \bar{i}_B densidad de corriente promedio en la sección Δx del volumen analizado, en el electrodo bipolar ($A \text{ m}^{-2}$)
- $i_{0,i}$ densidad de corriente de intercambio de la reacción i -ésima ($i = a$ ó c) ($A \text{ m}^{-2}$)
- $i_{i,j}$ densidad de corriente de la reacción i -ésima ($i = a$ ó c) en el electrodo j -ésimo ($j = A, B$ ó C) ($A \text{ m}^{-2}$)
- I corriente total (A)

I^*	corriente de fuga (A)
I_B	corriente en el electrodo bipolar (A)
L	longitud del reactor (m)
R	constante de los gases ($V \text{ Cb K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
T	temperatura absoluta (K)
U	voltaje de celda (V)
U_0	voltaje reversible de celda (V)
w	ancho del reactor (m)
x	coordenada vertical (m)
y	coordenada horizontal (m)
z	variable longitudinal adimensional definida por la ecuación (12)

Caracteres griegos

$\Delta\phi_{s,j}$	caída ohmica en la fase solución, del compartimiento j -ésimo (V)
$\eta_{i,j}$	sobrepotencial de la reacción i -ésima ($i = a$ ó c) en el electrodo j -ésimo ($j = A, B$ ó C) (V)
α	coeficiente de transferencia de carga
γ	número adimensional definido por la ecuación (23)
γ'	número adimensional definido por la ecuación (24)
λ	funcionalidad definida por la ecuación (19)
ρ_s	resistividad de la fase solución ($\Omega \text{ m}$)
ω	número adimensional definido por la ecuación (25)

Subíndices

A	ánodo terminal
B	electrodo bipolar
C	cátodo terminal
a	reacción anódica
c	reacción catódica
s	fase solución

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BISANG J. M. Effect of mass transfer on the current distribution in monopolar and bipolar electrochemical reactors with a gas-evolving electrode. **J. Appl. Electrochem.** **23**, 966-974, (1993).
- [2] ROUSAR I. y CEZNER V. Experimental determination and calculation of parasitic current in bipolar electrolyzers with application to chlorate electrolyzer. **J. Electrochem. Soc.** **121**, 648-651, (1974).
- [3] KUHN A.T. y BOOTH J.S. Electrical leakage currents in bipolar cell stacks. **J. Appl. Electrochem.** **10**, 233-237, (1980).
- [4] THIELE W., SCHLEIFF M. y MATSCHINER H. Beitrag zur Berechnung und Minimierung von Verlustströmen an Bipolaren Elektrolysezellen. **Electrochim. Acta.** **26**, 1005-1010, (1981).
- [5] KAMINSKI E.A. y SAVINELL R.F. A technique for calculating shunt leakage and cell currents in bipolar stacks having divided or undivided cells. **J. Electrochem. Soc.** **130**, 1103-1107, (1983).
- [6] SEIGER H.N. Leakage current in electrochemical systems having common electrolyte paths. **J. Electrochem. Soc.** **133**, 2002-2007, (1986).
- [7] WHITE R.E., WALTON C.W., BURNEY H.S. y BEAVER R.N. Predicting shunt current in stacks of bipolar plate cells. **J. Electrochem. Soc.** **133**, 485-492, (1986).
- [8] COMNINELLIS Ch., PLATTNER E. y BOLOMEY P. Estimation of current bypass in bipolar electrode stack from current-potential curves. **J. Appl. Electrochem.** **21**, 415-418, (1991).
- [9] BONVIN G. y COMNINELLIS Ch. Scale-up of bipolar electrode stack dimensionless numbers for current bypass estimation. **J. Appl. Electrochem.** **24**, 469-474, (1994).
- [10] RANGARAJAN S.K. y YEGNANARAYANAN V. Current losses in a bipolar cell-an analysis of the Tafel regime. **Electrochim. Acta.** **42** 153-165.(1997).