MODELADO DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS CON ELECTRODOS BIPOLARES. PREDICCIÓN DE LAS DISTRIBUCIONES DE CORRIENTE

E. R. Henquín

Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, PRELINE, Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina, ehenquin@fiqus.unl.edu.ar

J. M. Bisang

Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, PRELINE, Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina, jbisang@fiqus.unl.edu.ar

RESUMEN

Se presenta un modelo matemático simplificado para reactores electroquímicos bipolares, aplicable a electrolizadores de agua, que permite calcular las corrientes parásitas y predecir las distribuciones de corriente primaria en los electrodos terminal y bipolar. Las distribuciones de corriente son deducidas combinando el balance de voltaje en el reactor con un balance de voltaje que incluye los conductos de alimentación y salida. De ese modo, ecuaciones para predecir el efecto de las variables geométricas y operacionales sobre las distribuciones de corriente en los electrodos son informadas. Los parámetros que condicionan la distribución de corriente son agrupados en un único número adimensional y su efecto sobre las distribuciones es discutido. Resultados experimentales obtenidos con un modelo resistivo son informados y comparados con las predicciones teóricas.

Palabras Claves: Reactores electroquímicos, electrodos bipolares, hidrógeno

NOMENCLATURA

- distancia interelectrodo (m) е
- densidad de corriente (A m^{-2})
- $\frac{j}{i}$ densidad de corriente promedio en la sección Δy del volumen analizado, en el electrodo terminal (A m⁻²)
- densidad de corriente promedio en la j_R sección Δy del volumen analizado, en el electrodo bipolar (A m⁻²)
- densidad de corriente en el electrodo j terminal (A m^{-2})
- densidad de corriente en el electrodo Ĵв bipolar (A m^{-2})
- Ι corriente total (A ó mA)
- I^* corriente parásita (A ó mA)
- corriente en el electrodo bipolar (A ó mA) I_R
- longitud del reactor (m) L
- resistencia de "by-pass" (Ω) R
- Uvoltaje de celda (V)
- ancho del reactor (m) W
- х coordenada horizontal (m)
- coordenada vertical (m) y
- longitudinal adimensional definida por la \overline{z} ecuación (11)

Caracteres griegos

 $\Delta \phi_{s,i}$ caída ohmica en la fase solución, del compartimiento *j-ésimo* (V)

- resistividad de la fase solución (Ω m) ρ
- densidad de corriente normalizada en el δ electrodo terminal definida por la ecuación (12)
- densidad de corriente normalizada en el $\delta_{\!B}$ electrodo bipolar definida por la ecuación (16)

Subíndices

- ánodo terminal A
- B electrodo bipolar
- Ccátodo terminal

1. INTRODUCCIÓN

El uso y desarrollo de reactores electroquímicos bipolares está en constante crecimiento para la producción electroquímica de hidrógeno, así como para aplicaciones de electrosíntesis orgánica e inorgánica.

Con el avance en las investigaciones en electrocatálisis, nuevos materiales de electrodos son proporcionados para trabajar a mayores densidades de corriente con menores sobrepotenciales, los denominados electrodos activados, con lo que se hace más dificultosa la alimentación de corriente en el reactor y el logro de isopotencialidad en el electrodo con el fin de asegurar una mayor efectividad y selectividad del mismo. Este conflicto puede ser disminuido con el uso de reactores con configuración bipolar. Sin embargo, en ellos parte de la corriente se canaliza a través de los conductos de entrada y salida de solución, produciendo las denominadas corrientes parásitas. Las mismas no intervienen en las reacciones electroquímicas pero provocan distribución de velocidades de reacción en los electrodos. Las corrientes parásitas no pueden ser eliminadas pero si minimizadas con un diseño apropiado del reactor electroquímico.

Algunos investigadores han analizado el diseño de reactores con electrodos bipolares. Así, Rousar y Cesner [1] han considerado un modelo simplificado en el cual las celdas individuales y los conductos de entrada y salida del electrolito son reemplazados por un sistema de resistencias en serie y paralelo. Estos autores trabajaron con un reactor no dividido. Las corrientes parásitas fueron calculadas midiendo la caída óhmica entre dos sondas de platino colocadas en los canales de alimentación y descarga del electrolito. La desviación promedio entre las corrientes parásitas calculada y experimental fue del 14%. Kuhn y Booth [2] han realizado un temprano resumen de los trabajos sobre este tema, informando las analogías eléctricas propuestas, métodos de solución, dos procedimientos experimentales basados en la medición del campo magnético de la corriente parásita o en la caída óhmica producida por estas corrientes entre dos sondas; y hacen especial énfasis del impacto de las pérdidas de corriente en el diseño de celdas industriales. Posteriormente, otros investigadores [3, 4] han reconsiderado el modelo de resistencias en serie paralelo analizando la influencia de variables tales como número de celdas, resistividad del electrolito, métodos matemáticos de solución, etc. Seiger [5] realizado medidas experimentales ha de corrientes parásitas en baterías bipolares formadas por pilas de cinc y óxido de plata, los electrodos bipolares fueron separados intercalando entre ellos un resistor con el fin de medir la corriente parásita. White y col. [6] analógicos solucionaron circuitos para representar reactores bipolares divididos y no divididos. Comninellis y col. [7] han estimado las corrientes parásitas a partir de curvas de polarización y la comparan con valores experimentales obtenidos desde medidas del caudal gaseoso generado en los electrodos; habiendo encontrado una concordancia aceptable cuando las densidades de corriente son elevadas. Bonvin y Comninellis [8] informan la corriente de by-pass como una función de dos números adimensionales, uno de ellos depende del sistema electroquímico usado y el otro sólo de dimensiones geométricas, este trabajo es particularmente útil para propósitos de scale-up. Rangarajan y col. [9] toman en cuenta la cinética electroquímica por medio de una expresión tipo Tafel, el complejo sistema de ecuaciones a que arriban es solucionado mediante diferentes métodos obteniendo importantes conclusiones acerca de la rapidez de convergencia de cada procedimiento.

En [10] se modelaron reactores electroquímicos con electrodos monopolares y bipolares considerando el efecto de la resistencia de la fase metal y las variaciones en la resistividad efectiva de la dispersión gas-electrolito en el espacio interelectrodo ocasionadas por la generación de gases en los electrodos. Una comparación con resultados experimentales también fue realizada.

Debe enfatizarse que la influencia de las corrientes parásitas sobre las distribuciones de corriente en cada electrodo no ha sido analizada en la literatura. De ese modo, el objetivo de este trabajo es presentar un modelo matemático simplificado para calcular las distribuciones de corriente primaria y compararlas con resultados experimentales, para así determinar la capacidad predictiva del tratamiento teórico.

2. DESARROLLO TEÓRICO

Se considerará un reactor electroquímico construido con dos módulos, que conectados en serie configuran un equipo con un electrodo bipolar y dos electrodos terminales. Los sobrepotenciales en sendos electrodos serán despreciados con lo cual se calcularán las distribuciones de corriente primaria. Los conductos de alimentación y salida de la solución son externos a cada módulo.



Figura 1. Esquema del reactor con un electrodo bipolar.

La figura 1 muestra esquemáticamente la unidad modelada, por simetría sólo la mitad inferior es detallada.

Realizando un balance de voltaje total en la posición axial *y*, y admitiendo que los orificios de suministro y egreso del electrolito se encuentran en el punto central del espacio interelectrodo se obtiene

$$U = \rho \ e \Big[j(y) + j_B(y) \Big] \tag{1}$$

El balance de voltaje en la posición axial *y* incluyendo el conducto de alimentación del electrolito es:

$$U = \Delta \phi_{s,1} (y) \Big|_{0}^{e/2} + \Delta \phi_{s,1} (y) \Big|_{y}^{0} + R I^{*} + \Delta \phi_{s,2} (y) \Big|_{0}^{y} + \Delta \phi_{s,2} (y) \Big|_{e/2}^{e}$$
(2)

Siendo

$$\Delta \phi_{s,1} \Big|_{0}^{e/2} = \Delta \phi_{s,2} \Big|_{e/2}^{e} = \rho \frac{e}{2} j(y) \quad (3)$$

De acuerdo a la representación esquemática de la figura 2 el balance de corriente diferencial en la fase solución es:



Figura 2. Representación esquemática de los flujos de corriente en el electrolito.

$$\frac{\mathrm{d}j_{s}(y)}{\mathrm{d}y} = \left[j_{B}(y) - j(y)\right]\frac{1}{e} \qquad (4)$$

Combinando la ecuación (4) con la ley de ohm para la fase solución e integrando se obtiene

$$\Delta \phi_{s,1} \Big|_{y}^{0} = \Delta \phi_{s,2} \Big|_{0}^{y} = \frac{\rho}{w e} I^{*} y - \frac{\rho}{e} \int_{0}^{y} \int_{0}^{y} [j(y) - j_{B}(y)] dy dy$$
(5)

Reemplazando las ecuaciones (3) y (5) en la ecuación (2) es

$$U = \rho \ e \ j(y) + R \ I^* + 2 \frac{\rho}{w \ e} \ I^* y - 2 \frac{\rho}{e} \int_{0}^{y \ y} \int_{0}^{y} [j(y) - j_B(y)] dy \ dy$$
(6)

Evaluando la ecuación (6) en y = 0

$$U = \rho \ e j(0) + I^* R \tag{7}$$

Asumiendo

$$\int_{0}^{y} \int_{0}^{y} \left[j(y) - j_B(y) \right] dy dy \simeq \left(\overline{j} - \overline{j}_B \right) \frac{y^2}{2} (8)$$

siendo

$$\left(\overline{j} - \overline{j}_B\right) = 2\frac{I^*}{wL} \tag{9}$$

Combinando las ecuaciones (6) a (9) y reordenando es

$$\left[\delta(z) - 1\right] = -2\frac{L}{w e^2} \frac{I^*}{j(0)} \left(z - z^2\right) (10)$$

Donde z está definido por

$$\delta(z) = j(z)/j(0) \tag{12}$$

(11)

Combinando las ecuaciones (1) y (6) y tomando en consideración (8), (9) y (11) resulta

z = v/L

$$\rho \ e j_B(z) = I^* \left[R + 2 \frac{\rho \ L}{w \ e} \left(z - z^2 \right) \right] (13)$$

Evaluando la ecuación (13) en z = 0, se obtiene

$$\rho \ e \ j_B \left(0 \right) = I^* R \tag{14}$$

Combinando las ecuaciones (13) y (14) y reordenando se logra la distribución de corriente en el electrodo bipolar

$$\left[\delta_{B}(z)-1\right] = 2\frac{L}{w e^{2}} \frac{I^{*}}{j_{B}(0)} \left(z-z^{2}\right) (15)$$

siendo

$$\delta_{\scriptscriptstyle B}(z) = j_{\scriptscriptstyle B}(z) / j_{\scriptscriptstyle B}(0) \tag{16}$$

Las ecuaciones (10) y (15) muestran que la forma parabólica de las distribuciones de corriente primaria está condicionada por una geométricas agrupación variables de V operacionales, constituyendo un número adimensional para cada tipo de electrodo que puede interpretarse como la caída óhmica axial producida por la corriente de fuga relacionada a la caída óhmica transversal de la corriente total del respectivo electrodo.

Combinando las ecuaciones (10) y (14) se arriba a

$$\left[1-\delta(z)\right] = \frac{j_B(0)}{j(0)} \left[\delta_B(z) - 1\right] \quad (17)$$

De modo que una relación lineal es predicha entre ambas distribuciones.

Asimismo, para un dado valor de corriente, el voltaje aplicado y la corriente parásita pueden ser calculados con las ecuaciones (7) y (9).

Las corrientes totales en los electrodos terminales y bipolar pueden ser calculadas a partir de

$$I = j(0) w L \int_{0}^{1} \delta(z) dz \qquad (18)$$
$$I = j_{B}(0) w L \int_{0}^{1} \delta_{B}(z) dz \qquad (19)$$

Procediendo a la resolución iterativa de las ecuaciones (10), (15),(18) y (19) se arriba a las distribuciones de corriente en los electrodos terminales y bipolar.

3. EXPERIMENTAL

El equipo experimental es esquematizado en la Figura 3.



Figura 3. Esquema del equipo. (1) Papel conductor. (2) Electrodo segmentado. (3) Resistencia de "by-pass". (4) Resistencia de medida. (5) Contacto eléctrico.

El electrolito fue simulado por un papel conductor PK-9025 suministrado por PASCO Scientific. Los conductos de alimentación y salida del electrolito fueron considerados mediante sendas resistencias externas. Cada electrodo segmentado fue simulado mediante diez segmentos aislados entre sí, que presionaban sobre el papel conductor y conectados a resistencias de 1 ohm para permitir las medidas, que fueron calibradas por el método de las cuatro puntas.

El procedimiento operativo consistió en aplicar al reactor una diferencia de potencial para que circule una corriente predeterminada. Una vez alcanzado el estado estacionario, manifestado por la constancia de la corriente, se realizó la medida en cada segmento. Este procedimiento se repitió cambiando corriente y resistencias externas.

La Tabla 1 muestra los parámetros geométricos del sistema, y el valor de la resistividad del papel conductor.

<i>w</i> / m	$1,30 \times 10^{-4}$
<i>L</i> / m	0,10
<i>e</i> / m	0,02
$ ho$ / Ω m	5,02

Tabla 1. Valores de parámetros.

4. RESULTADOS Y DISCUSION 4.1 Predicciones del modelo

La figura 4 muestra la influencia de la longitud del reactor sobre las distribuciones de corriente. Puede observarse que al aumentar L la distribución aumenta, dado que las secciones internas del reactor son menos hábiles para poder contribuir a la corriente parásita.



Figura 4. Distribuciones de corriente, paramétrica en *L*. Cóncava: electrodos terminales. Convexa: electrodo bipolar.



Figura 5. Distribuciones de corriente, paramétrica en *e*. Cóncava: electrodos terminales. Convexa: electrodo bipolar.

El efecto del espacio interelectrodo es dado en la Figura 5. Al disminuir el espacio interelectrodo, se incrementa la distribución de densidades de corriente. Este comportamiento puede ser comprendido 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.

Las figuras 4 y 5 evidencian que un aumento en el número adimensional, altos L o pequeños e, de las ecuaciones 10 y 15 produce distribuciones más marcadas.

4.2 Comparación con resultados experimentales

La Figura 6 muestra las corrientes medidas en cada segmento de los electrodos terminal y bipolar cuando al sistema es operado sin "by-pass".



Figura 6. Corriente en función de la posición para el sistema sin "by-pass".

Como es de esperar las corrientes de los segmentos oscilan en torno de un valor medio. Este comportamiento puede comprenderse atendiendo a que el sistema es muy sensible a la resistencia de contacto entre el papel conductor y el respectivo segmento.

La figura 7 muestra curvas típicas de las distribuciones de densidades de corriente en ambos electrodos para diferentes valores de resistencia de los conductos de "by-pass". Las predicciones teóricas son también informadas. Puede observarse una buena capacidad predictiva del modelo simplificado en los electrodos terminales para los valores mayores en las resistencias de "by-pass". En cambio para el electrodo bipolar la predicción teórica es siempre más marcada que la experimental.



Figura 7. Distribución de densidades de corriente con diferentes resistencias de "by-pass".

El modelo teórico permite calcular el voltaje a partir de la ecuación (7) y la corriente parásita a través de la ecuación (9). La Tabla 2 muestra resultados típicos. En ella se compara valores calculados con las mediciones experimentales y se informa el error relativo porcentual. Se observa una buena capacidad predictiva.

La figura 8 resume distribuciones experimentales de densidades de corriente de ambos electrodos, paramétricas en la resistencia del conducto de "by pass". Como era de esperar, se observa que las distribuciones de densidades de corriente son más pronunciadas al decrecer la resistencia de "by-pass". Este efecto es menos evidente para el electrodo bipolar.



Figura 8. Resumen de las distribuciones de densidades de corriente experimentales para diferentes resistencias de "by-pass".

5. CONCLUSIONES

(i) El modelo simplificado predice que las corrientes parásitas producen distribuciones de corriente en los electrodos, lo cual fue verificado experimentalmente. De ese modo, el electrodo bipolar muestra un máximo en la densidad de corriente en su parte central mientras que los electrodos terminales en las regiones de entrada y salida.

(ii) El modelo matemático predice satisfactoriamente la distribución de densidades de corriente en los electrodos terminales para valores altos de la resistencia de "by-pass". También es apropiado para calcular la corriente parásita y el voltaje aplicado.

6. 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.

R / Ω	I/mA		Teórico	Exper.	Err. %
	2	U	30.90	28.01	9.35
		I^*	0.1212	0.1161	4.22
63228	3	U	46.35	41.86	9.70
		I^*	0.1818	0.1861	2.35
	3.5	U	54.08	49.13	9.41
		<i>I</i> *	0.2127	0.2203	3.59
	2	U	30.90	29.96	3.05
		I^*	0.0398	0.0356	10.51
324254	3	U	46.35	45.07	2.77
		I^*	0.0597	0.0563	5.79
	3.5	U	54.08	51.13	5.46
		<i>I</i> *	0.0697	0.0671	3.66
	2	U	30.90	33.58	8.66
		<i>I</i> *	0.0231	0.0283	22.56
605658	3	U	46.35	50.06	7.99
		<i>I</i> *	0.0346	0.0475	37.24
	3.5	U	54.08	58.11	7.45
		<i>I</i> *	0.0404	0.0520	28.83

Tabla 2. Voltaje de celda y corriente parásita para diferentes valores de resistencia de "by-pass".

7. REFERENCIAS

- Rousar I. y Cezner V., J. Electrochem. Soc. 121, 1974, 648-651,
- 2. Kuhn A.T. y Booth J.S., J. Appl. Electrochem. **10**, 1980, 233-237.
- 3. Thiele W., Schleiff M. y Matschiner H., Electrochim. Acta. **26**, 1981, 1005-1010.
- 4. Kaminski E.A. y Savinell R.F., J. Electrochem. Soc. **130**, 1983, 1103-1107.
- 5. Seiger H.N., J. Electrochem. Soc. **133**, 1986, 2002-2007.
- White R.E., Walton C.W., Burney H.S. y Beaver R.N., J. Electrochem. Soc. 133, 1986, 485-492.
- Comninellis Ch., Plattner E. y Bolomey P., J. Appl. Electrochem. 21, 1991, 415-418,.
- 8. Bonvin G. y Comninellis Ch., J. Appl. Electrochem. **24**, 1994, 469-474.
- 9. Rangarajan S.K. y Yegnanarayanan V., Electrochim. Acta. **42**, 1997, 153-165.
- 10. Bisang J.M., J. Appl. Electrochem. 23, 1993, 966-974.