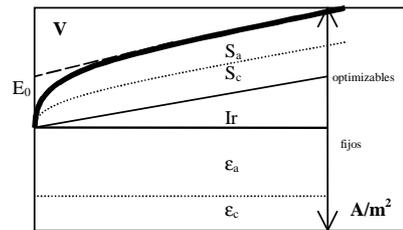
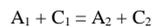
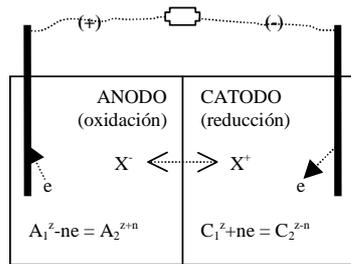


Procesos electrolíticos

Los *sistemas electrolíticos*, donde la reacción química está provocada por una corriente eléctrica continua, son la base de procesos importantes como la electrolisis de la sal, obtención del aluminio, metalotécnia, etc.

Emplean la energía más cara y equipos complejos, pero como contrapartida el rendimiento es muy grande y, por otra parte, es factible rentabilizar reacciones difíciles de realizar de otro modo. El consumo electroquímico en España supera el 5% de la producción eléctrica total.

Los reactores (electrolizadores) constan de una cuba, electrodos, tabique y circuito eléctrico: la reacción se produce en la interfase metal-electrolito, y el diafragma o la membrana permiten la migración iónica, pero evitan si es preciso el contacto y contaminación de los productos; el conductor electrolítico (disolución iónica o fundido) se cierra mediante conductores metálicos externos. Los materiales de los electrodos y construcción del equipo son muy variados dependiendo de la aplicación, y una instalación industrial puede constar de baterías con gran número de electrolizadores en serie o en paralelo.



Relación de Tafel: $V = a + b \cdot \lg D + cD \approx E_0 + Ir$
 $Ir = D(\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2)$

Voltaje.- La tensión reversible representa el potencial termodinámico mínimo o teórico de la reacción, que puede evaluarse a partir de la energía libre: $\epsilon_0 = \Delta G_r / n\mathfrak{N}$ (depende de la temperatura y concentración).

A esta se añade la *sobretensión electrodica* debida a la f.c.e.m. de polarización de los elementos galvánicos en las interfases anódica y catódica (doble capa y gas); tienen relación directa con la cinética electroquímica (reacción en la superficie y aporte de reactivos por difusión, convección y migración), y depende de condiciones operativas y factores de diseño (como la agitación, composición, geometría, etc).

En cuanto a la *caída óhmica*, está asociada a la resistencia eléctrica del sistema, con las contribuciones del electrolito y el tabique (puede incluirse la caída en el metal y el burbujeo); la resistividad depende de la naturaleza de los iones, concentración y temperatura (electrolito), mientras en el tabique es inversamente proporcional a la porosidad (compatible con su función separadora); en cuanto a los espesores, deben ser lo menores posibles, sin que lleguen a provocar contaminación mutua ni dificultar el desprendimiento de burbujas (l/h elevada).

El rendimiento electroquímico (E_r/V) se define como el cociente entre el potencial termodinámico y la tensión real ($V \geq \epsilon_0 + S + Ir$). Teniendo en cuenta que ϵ_0 representa ya una gran parte del potencial total, el margen de optimización suele ser estrecho. Debe trabajarse con la mínima densidad de corriente compatible con la producción; tendiendo a minimizar la intensidad con mayores tiempos de operación, junto con la máxima superficie electrodica factible de acuerdo con el aumento del coste del equipo (amortización por unidad de producto).

Densidad de corriente.- Es una de las variables clave a optimizar por su efecto contrapuesto sobre los costes de inversión asociados al tamaño del equipo (superficie electrodica) y los costes de operación (pérdidas energéticas debidas al voltaje): $D = I/S$.

Intensidad.- La corriente aplicada se fija en atención a la capacidad productiva (P, kg/día) y h/día en segundos (t) que interesa la conexión eléctrica por tarifas u otros motivos: $I_0 = q/t = (P/M) \cdot n\mathfrak{N} / t$ (kA)

El rendimiento de corriente (I_0/I) es el cociente entre los amperios de Faraday y los reales ($I \geq I_0$), que son mayores a causa de las pérdidas de corriente ineficaz (recombinación de productos, reacciones secundarias).

Puede incluirse un rendimiento de transformación y rectificación para tener en cuenta estas pérdidas de conversión (>85%). EL producto de todos los rendimientos es el rendimiento total (η).

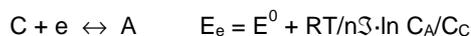
- **Consumo energético unitario.-** Representa el gasto de energía por unidad de producto, y para un proceso dado (ϵ_0, η, M) depende del rendimiento de la electrolisis, principal factor técnico a optimizar:

$$W_p = V \cdot I / (P/t) = 26,8 \cdot (\epsilon_0 n / M) \cdot \eta^{-1} \quad (\text{kWh/kg})$$

El precio de la electricidad (E/kWh) depende de la coyuntura y la política energética (fuentes de energía y medidas reguladoras como tarifas y horarios especiales).

Dinámica de los procesos electroquímicos

Los reactores electrolíticos industriales operan generalmente bajo condiciones de no equilibrio, donde la cinética dicta la selectividad y rendimiento de los productos, contribuyendo al diseño, operación y optimización de los procesos; en estas condiciones deben controlarse algunos parámetros, como la corriente eléctrica aplicada entre electrodos.



Cuando una reacción electroquímica alcanza el equilibrio (i.e. no se produce corriente neta), el potencial (E_e) viene dado por la ecuación de Nernst; si existe un sobrepotencial en el electrodo ($\eta = E - E_e$) se producirá el correspondiente cambio de C_A/C_C en la superficie electrodica, donde η es una medida del alejamiento del equilibrio (grado de irreversibilidad), con cambios químicos que originan un sistema dinámico en el que entra en juego la cinética (velocidad y mecanismos).

Para una reacción simple la velocidad depende básicamente de dos etapas: la aproximación de reactivos desde la solución (C_b) hasta la superficie de reacción (C_o), que está controlada por la difusión másica en la capa δ (fig.1); y la transferencia electrónica en el electrodo (control de activación).

Bajo control de la transferencia de masa la velocidad (densidad de corriente, i) viene dada por la ley de Fick: $i = z\mathfrak{D} \cdot (C_b - C_o)/\delta$, siendo z el número de carga y D el coeficiente de difusión (esto suele ocurrir cuando los reactivos están a baja concentración); si la difusión es mucho más lenta que la transferencia electrónica, entonces $C_o = 0$ y la velocidad es igual a la densidad de corriente limitante (i_L); por su parte, el espesor de la capa de difusión depende del régimen de flujo, disminuyendo con la agitación del electrolito.

En el caso de que el control sea por la transferencia de carga, la velocidad se calcula con la ley de Butler-Volmer: $i = i_o [e^{\alpha\mathfrak{F}\eta/RT} - e^{-\alpha'\mathfrak{F}\eta/RT}]$, donde i_o (densidad de intercambio de corriente) es una constante de velocidad que depende de la concentración de reactivos en la zona de reacción, y los otros términos representan las reacciones inversa (anódica, α) y directa (catódica, α'); los coeficientes de transferencia de carga dependen del mecanismo de reacción y se calculan por: $\alpha = m \cdot (RT/\mathfrak{F})$, siendo m la pendiente de la rama correspondiente en el diagrama de Evans (para una reacción de etapa y electrón simples los coeficientes son próximos a 0,5).

Representando la velocidad frente al potencial de electrodo obtenemos la curva de polarización (fig.2), donde la corriente y sobrepotencial de oxidación son positivos y los de reducción negativos (la abscisa en el origen es el potencial de equilibrio de Nernst); con el logaritmo del valor absoluto de la densidad de corriente (fig.3), y extrapolando las curvas anódica y catódica obtenemos finalmente el diagrama de Evans (fig.4), que proporciona directamente E_e , i_o y m (y por tanto los parámetros cinéticos fundamentales). Para simplificar, suponemos E_e para ambas reacciones igual al standard de equilibrio, e ignoramos la caída debida a la resistencia del electrolito y las reacciones de impurezas o aditivos.

Estas líneas representan las reacciones controladas por la transferencia de carga (si lo son por la transferencia de masa, la densidad de corriente permanece constante en un rango por encima de cierto potencial electrodico, como se muestra en la fig.5 para la rama catódica). A bajos sobrepotenciales, en cambio, el control es de activación, hasta el punto en que la velocidad de llegada de los reactivos es menor que la de transferencia electrónica (llegándose a un control difusional representado por una línea de velocidad paralela al eje X).

Los diagramas sirven para una comprensión cualitativa de los fenómenos electroquímicos dinámicos, así como para su predicción cuantitativa (modelización); en este caso es necesario establecer experimentalmente los parámetros cinéticos: deben identificarse las reacciones principales de interés, y calcular los potenciales de equilibrio en el sistema con la ecuación de Nernst (potenciales standard, concentraciones y temperatura); se establecen los valores de sus densidades de intercambio de corriente y coeficientes de transferencia, así como de las densidades de corriente limitante para las reacciones controladas por la difusión (si la medida directa no es posible, pueden estimarse haciendo i_o proporcional a la concentración de los reactivos relevantes en disolución, y $\alpha = 0,5$; D puede obtenerse de datos publicados, como el CRC Handbook of Ph&Ch).

Con las especies presentes, se dibujan solo las ramas físicamente significativas, y entonces, para los sistemas espontáneos, se determinan sus intersecciones (potenciales mixtos) leyendo sobre los ejes las correspondientes velocidades de reacción y potenciales (fig. 6). Para procesos forzados, se determinan cuales son las ramas significativas que intersectan los potenciales anódico y catódico impuestos (fig. 8), y se leen las velocidades de reacción (proyección sobre el eje de densidad de corriente); asimismo, los valores de la corriente impuesta determinan los sobrepotenciales anódico y catódico (fig. 7).

Fabricación inorgánica	Electrolisis del agua y cloruros: $Cl_2, NaOH, ClO_x^-, H_2, O_2, H_2O_2$
Metales	Proc.Hall (Al); sal fundida (Na,Li); electrometalurgia húmeda: ánodo soluble (refino met. impuros), insoluble (sal metálica), Zn,Cr,Ti,Mg,Cu,Ni,Be, preciosos, Mn(O ₂)
Tratamiento de superficies	Galvanoplastia (deposición catódica superf.), anodizado, protección catódica, restauración, electromecanización
Síntesis orgánica	Adiponitrato, Plomotetraetilo
Energía	Baterías (acumuladores), pilas primarias y de combustible
Separación	Electroósmosis, electrodiálisis, electroflotación, agua pesada
Otros	Corrosión, pH, redox, medicina, análisis químicos

Parámetros de rendimiento

La ingeniería electroquímica es una disciplina que incluye la síntesis de productos químicos, la producción de energía eléctrica (baterías, células de combustible) o el tratamiento de efluentes¹. Tiene como objetivo el desarrollo y optimización (diseño u operación) de procesos industriales donde tiene lugar una conversión simultánea de energías química y eléctrica.



El reactor electroquímico constituye el núcleo de estos sistemas, que pueden caracterizarse con los siguientes parámetros²:

Voltaje de celda.- Resulta de la contribución de los potenciales electroquímicos de equilibrio, las sobretensiones anódica y catódica (<0), y la caída óhmica:

$$V = \epsilon_c^0 - \epsilon_a^0 - \delta_a - \delta_c - Ir$$

Conversión.- Como en cualquier otro proceso químico, se define como la fracción de reactivo consumido en la reacción electroquímica:

$$x_A = 1 - n_A/n_A^0$$

Selectividad.- Es la relación entre los moles de producto formados y de reactivo consumidos, y es una medida del rendimiento de la reacción:

$$s_P = n_P / (n_A^0 - n_A) \cdot v_A / v_P$$

Eficiencia de corriente.- Se define como la relación entre la carga utilizada en la formación del producto y la corriente total circulada en la celda:

$$\eta_c = \{(m_P/M_P) \cdot v_e / v_P \cdot \mathcal{F}\} / Q$$

(un valor inferior a la unidad puede indicar la formación de subproductos por reacciones secundarias (s_P), o bien por electrolisis del disolvente u otro electrolito de soporte, e.g. oxígeno en la producción de cloro)

Consumo energético.- Representa la energía necesaria para obtener una cantidad específica de producto:

$$C_u = W/m_P = V \cdot \mathcal{F} \cdot (v_e/v_P) / \eta_c M_P \{J/g\} = 2680 \cdot V \cdot \mathcal{F} \cdot (v_e/v_P) / \eta_c(\%) M_P \{kWh/kg\}$$

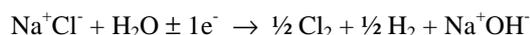
(donde V es el voltaje promedio de la celda a lo largo de una serie i de medidas en el proceso, $V = \Sigma V_i / i$)

Rendimiento área-tiempo.- Es la producción por unidad de tiempo y superficie electroquímica, para una densidad de corriente (J , A/m^2):

$$P_P = 9 \cdot 10^{-6} \eta_c(\%) M_P J \cdot v_P / v_e \{kg/m^2 \text{ día}\}$$

Práctica

Estos parámetros pueden aplicarse a un ejemplo práctico como es la electrolisis del cloruro sódico en fase acuosa, para obtener cloro, hidróxido sódico e hidrógeno:

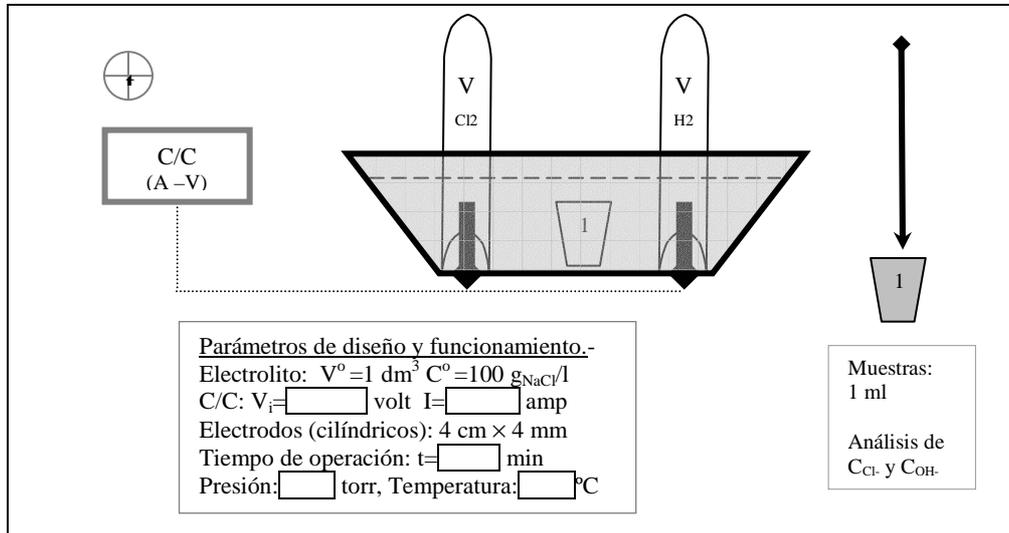


¹ Ing. Quím. n°416, p.188 (2004)

² J.Chem.Ed. 80(5), p.529 (2003)

Dispositivo experimental

Se construye un sencillo electrolizador mediante una cubeta de plástico, dos electrodos de carbón extraídos de pila seca no alcalina, y una fuente de alimentación C/C con indicador de intensidad y tensión. Se añade un volumen determinado de disolución de sal común al 10% (con unas gotas de fenolftaleína) y se pone en funcionamiento el circuito durante tiempos fijados, recogiendo los gases desprendidos en tubos volumétricos inundados y tomando muestras del electrolito líquido.



Medidas y cálculos a realizar:

Parámetro	Cálculos
n°_A (mol_{NaCl})	$V^{\circ} \cdot C^{\circ}_{\text{NaCl}}$
n_A, n_P (mol)	$V^{\circ}C_{\text{Cl}_2}, V^{\circ}C_{\text{OH}}, pV_{\text{Cl}_2}/RT, pV_{\text{H}_2}/RT$
x_A	$1 - n_A/n^{\circ}_A$
s_P P: $\text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{NaOH}$	$n_P/(n^{\circ}_A - n_A) \cdot v_A/v_P$
Q (coulomb)	$I(\text{A}) \cdot t(\text{s})$
η_c	$(n_P \cdot v_e/v_P \cdot \mathcal{F})/Q$
V (volts)	$\Sigma V_i(t)/I \quad \eta_e = \mathcal{E}^{\circ}/V$
C_u (kWh/kg _P)	$2680 \cdot V \cdot \mathcal{F} \cdot (v_e/v_P)/\eta_c(\%)M_P$
J (A/m^2)	$I/S \quad S(\text{m}^2) = \pi d \cdot h = 5 \cdot 10^{-4}$
P_P ($\text{kg}/\text{m}^2\text{día}$)	$9 \cdot 10^{-6} \eta_c(\%)M_P J \cdot v_P/v_e$

Estas determinaciones pueden hacerse para varios periodos regulares de circulación de carga eléctrica hasta alcanzar el tiempo máximo de operación.

Interpretación de los resultados.-

Deben discutirse los resultados obtenidos, especialmente los rendimientos de la reacción y de la corriente para los 3 productos, e interpretar sus posibles diferencias (e.g. solubilidad del cloro, reacciones paralelas con consumo eléctrico o errores analíticos), tratando de reconciliar los datos y balances iónicos.

Otro aspecto relevante es la relación entre el rendimiento electroquímico y variables del proceso como la densidad de corriente, caída óhmica, concentración y cinética electródica.

Producción de hidrógeno

La producción de hidrógeno electrolítico emplea agua únicamente como materia prima, pero el consumo energético es elevado (dc), el equipo es relativamente complejo y no está afectado por la economía de escala (pues se realiza en la superficie electródica). Por ello resulta en principio solo rentable para H₂ muy puro y en cantidades limitadas.

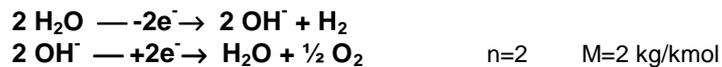
Sin embargo, con electricidad barata puede transformarse en origen toda la energía eléctrica en 'hidrógeno', para almacenarlo y transportarlo por tubería hasta los puntos de consumo, y utilizarlo para todo tipo de aplicaciones industriales y energéticas; este sistema no genera contaminación y produce agua limpia para usos comunitarios.

Electrolisis

Consiste en la oxi-reducción electroquímica del agua, provocada por una corriente eléctrica continua, que permite obtener hidrógeno y oxígeno de alta pureza.



Las semi-reacciones electródicas producen ambos gases en cátodo y ánodo, respectivamente, sin reacciones secundarias (i.e. el rendimiento de corriente es del 100%).



La tensión reversible es función de la temperatura y la presión, de forma que para disminuirla se puede incrementar la temperatura, y también conviene aumentar la presión para reducir el enmascaramiento de las burbujas, facilitando la circulación y almacenamiento de los gases.

$$E_o = \Delta G_r/n\mathfrak{S} + \mathfrak{R}T/n\mathfrak{S} \cdot \ln[(P - P_{\text{H}_2\text{O}})^{3/2}/(P_{\text{H}_2\text{O}}/P^0_{\text{H}_2\text{O}})]$$

La sobretensión electródica (S_i) depende sobre todo de la naturaleza de los electrodos, mientras la caída óhmica (I·r) aumenta con la resistividad de la membrana y el electrolito, la separación entre los electrodos y la densidad de corriente (D=I/S) a través de la celda:

$$V = E_o + (S_c + S_a) + D \cdot \rho \cdot L$$

La intensidad de corriente aplicada se fija en atención a la capacidad productiva (P, kg/día) y las h/día en segundos (t) que interesa la conexión eléctrica por tarifas u otros motivos:

$$I_o = q/t = (P/M) \cdot n\mathfrak{S} / t \quad (\text{kA})$$

Por último, la inversión del equipo y su consumo energético unitario dependen de la capacidad, el tamaño de la instalación y su rendimiento electroquímico ($\eta = E_o/V$):

$$\text{Inversión} = \text{Potencia (kW)} \cdot \text{Coste (\$/kW)}$$

$$\text{Consumo} = V \cdot I_o / (P/t) = 26,8 \cdot (E_o n/M) \cdot \eta^{-1} \quad (\text{kWh/kg})$$

Una célula de electrolisis convencional opera a 70°C (E_o = 1,2V) con un rendimiento del 65% (1,8V) y una densidad de corriente de 2 kA/m², de modo que su consumo unitario es de unos 50 kWh/kg_{H₂}, y un coste de amortización y operación de la planta de unos 2 \$/kg_{H₂}.

Con estas premisas un consorcio formado por EDF, GDF y Alstom iniciaron un programa de I+D, con el objetivo de multiplicar por cinco la densidad de corriente (rebajando su coste al 50%) y mantener el consumo energético próximo al de los equipos convencionales (i.e. buscando el mejor compromiso energía/costes para su posible aplicación en periodos valle o intermitentes).

Así, construyeron una planta piloto de 120 células tipo 'filtro-prensa' (con una superficie unitaria de 1 m²), una potencia total de 2,4 MW, capacidad de 500 Nm³/h de hidrógeno, e inversión de 2100 FF/kW (1984).

$$\text{Consumo unitario: } 2400 \text{ kW} \cdot (22,4/2) \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{H}_2} / 500 \text{ Nm}^3_{\text{H}_2}/\text{h} = 54 \text{ kWh/kg}_{\text{H}_2}$$

$$\text{Costes operativos: } 800 \cdot 2400 \$ / (60000 \text{ h} \cdot 500/11,2 \text{ kg}_{\text{H}_2}/\text{h}) = 0,7 \$/\text{kg}_{\text{H}_2}$$

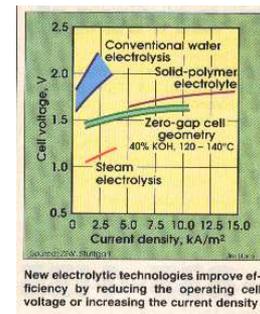
Ello fue posible elevando la temperatura de electrolisis a 120°C, con una presión de 30 bar (E₀=1,3 V), empleando electrodos de Ni activados, electrolito de KOH (40%) y diafragma de tejido de amianto armado, con una distancia de 5 mm, que permiten mantener el potencial reversible, la sobretensión y la resistencia, de modo que puede alcanzarse un rendimiento electroquímico similar con densidades de corriente mucho más elevadas:

$$\eta = 26,8 \cdot E_0 / C_u = 0,65 \quad V = E_0/\eta = 2,0 \text{ V} \quad (S_i + I \cdot r = 0,7 \text{ V})$$

$$D = I/S = [(500/11,2 \text{ kg}_{\text{H}_2}/\text{h}) \cdot 96500 \text{ kC/kg} / 3600 \text{ s/h}] / 120 \text{ m}^2 = 10,0 \text{ kA/m}^2$$

En la condiciones de operación del equipo son corrosivos para el electrodo los iones cloruro y sulfato, por lo que debe emplearse agua desionizada, con baño cerrado y desgasificado para evitar la carbonatación del electrolito fuertemente alcalino, que resulta por otra parte muy agresivo y deben emplearse materiales resistentes al ataque químico.

Con posterioridad se ha venido trabajando en nuevas tecnologías electrolíticas cada vez más eficientes, que permitan reducir el voltaje de celda e incrementar la densidad de corriente, tales como electrolitos de polímero sólido, células con geometrías compactas y procesos de electrolisis con agua en fase vapor.



Respecto a los equipos, existen dos configuraciones básicas: los electrolizadores de célula (unipolares), donde la conexión es en paralelo (i.e. baja tensión y alta intensidad), y los bipolares (tipo filtro-prensa), que se conectan en serie con baja intensidad y alto voltaje (dependiendo del número de celdas, V= n·V_c); los primeros suelen resultar más baratos y producen hidrógeno mas puro, mientras los segundos tienen una conexión más simple en los electrodos terminales (unipolares), requieren menos volumen de electrolito y producen gases a mas presión.

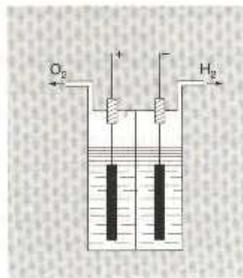


Figura 4.2 Célula unipolar (de diafragma).

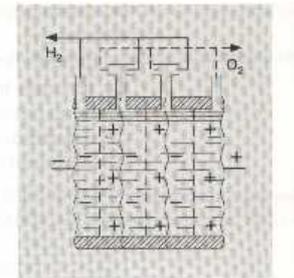


Figura 4.3 Batería bipolar de tres elementos

Tabla 4.2 Características de funcionamiento de distintos electrolizadores comerciales.

Fabricante	Tipo	Potencial de trabajo (V/célula)	Densidad de corriente (A/cm ²)	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Eficiencia energética (%) [*]
Bamag	Filtro-prensa	1,92	0,25	80	1	67
Comico	Monopolar	2,10	0,08	60	1	58
De Nora	Filtro-prensa	1,85	0,30	70	1	69
Electrolyzer	Monopolar	2,04	0,21	70	1	64
Lurgi	Filtro-prensa	1,84	0,21	95	30	71
Norsk-Hydro	Filtro-prensa	1,87	0,15	80	1	70
Teledyne	Filtro-prensa	1,84	0,43	82	6	71

* Referida al poder calorífico inferior del H₂.

Tabla 4.3 Inmovilizado de plantas de electrolisis de agua.

Fabricante	Electrolizador (toneladas de H ₂ /día)	Capacidad de la planta (toneladas H ₂ /día)	Inmovilizado de la planta (millones de ptas.) [*]
Bamag	Bamag	7,6	450
Lurgi	Zdansky-Lonza	25	1800
Norsk-Hydro	Hydro-Pechkranz	95	6600
Teledyne	Electra Cell	25	1200

* Actualizados a comienzos de 1992.