



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA**

**“MODELADO Y CARACTERIZACIÓN DE
REACTORES ELECTROQUÍMICOS CON
ELECTRODOS DE PLACAS PARALELAS PARA SU
UTILIZACIÓN EN PROCESOS DE ACUMULACIÓN
DE ENERGÍA EN PARES REDOX SOLUBLES”**

TESIS PRESENTADA POR:

ING. INGRID NAYELI RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN ELECTROQUÍMICA

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

Ing. Ingrid Nayeli Rodríguez Hernández

DIRIGIDA POR

Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbe

SINODALES

Dr. German Orozco Gamboa

Presidente

Dr. Federico Castañeda Zaldívar

Secretario

Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez

Vocal

Dr. Walter Noe Velázquez Arjona

Suplente

RESUMEN

Se llevó a cabo una caracterización y modelado de tres geometrías de reactores electroquímicos, Asahi, FM-01 y una geometría multipropósito, por vía CFD (Computational Flow Dynamics) y de manera experimental, para su posible aplicación como baterías flujo redox. El uso de bajas velocidades da como resultado un menor transporte de masa, pero una menor caída de presión a la entrada y salida de cada reactor. Así como el uso de altos número de Re (660 y 825) dentro del caudal de reactor, favorece al incremento de transporte de masa llegando hasta un valor de coeficiente de transferencia de masa de 4.5×10^{-5} cm/s, en el reactor FM-01, sin embargo, el incremento de velocidad afecta directamente la caída de presión.

El estado de carga depende de la distribución de masa del flujo, ya que, al presentar una dinámica irregular, el estado de carga llega a tener un valor de hasta 50% y 60%, para los reactores FM-01 y la geometría nueva. Por otro lado, una distribución uniforme de la concentración favorece el estado de carga de la batería alcanzando valores cercanos al 100 % como en el caso del reactor Asahi. Además de verse afectado el potencial de Nernst debido a que su valor depende directamente de las concentraciones presentes en la geometría del reactor, por lo que si la concentración no es uniforme presentarán bajos valores de potencial como lo son 0.66 V y 0.59 V, en electrodos plano y poroso respectivamente, estos valores se obtuvieron en los reactores FM-01 y el reactor multipropósito.

Abstract.

Flow electrochemical energy storage systems like redox flow battery (RFB) have gained relevance since they allow storage of energy at medium and large scales. The performance and energy capacity of this system depends upon electrode surface materials, its affinity with desired electrochemical reactions, membrane resistance (if applicable) and transport phenomena presented in its geometrical configurations.

Indeed, RFB appears to be an achievable technology to develop intermittent power sources, however, many challenges and drawbacks are recognized by the specialized research community (like the improvement of the RFB design, based on hydrodynamics and electrochemical engineering, computational fluid dynamics (CFD) of different configuration, electrode assembly at large scales, among others)

The aim of this work deals with the CFD and experimental study to characterizes hydrodynamics, pressure drop and mass transport of different electrochemical reactor geometries, intended to be used as RFB (in a first instance, parallel plate configuration was achieved). From these results, a theoretical model of the discharge of all-vanadium negative half-cell was proposed, in order to describe the influence of different transport phenomena on the Nerstian potential and state of charge (SOC) of this cell.

Índice

INTRODUCCIÓN	1
Introducción general.....	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1 Tipos de almacenamiento de energía eléctrica.....	3
1.2 Baterías flujo redox	6
<i>Potencial de celda</i>	7
<i>Pares redox solubles</i>	8
1.3 Baterías Redox de Vanadio (RFV)	10
<i>Estado de carga (Stated of charge, SOC)</i>	12
1.4 Reactores.....	14
<i>Reactores electroquímicos</i>	14
<i>Caracterización de reactores</i>	16
<i>Distribución de tiempos de residencia (DTR)</i>	16
<i>Transporte de masa</i>	20
1.5 Simulación CFD (Computational Flow Dynamics)	23
JUSTIFICACIÓN	24
HIPÓTESIS	25
OBJETIVO GENERAL	26
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
2. METODOLOGÍA	27
2.1 Simulación CFD.	27
<i>Modelado y ecuaciones de transporte a resolver</i>	27
<i>Dinámica de fluidos</i>	28
<i>Simulación para obtener valores de DTR</i>	30
<i>Simulación para obtener valores de transporte de masa</i>	30
2.2 Caracterización experimental.	31
<i>Dinámica de fluidos experimental</i>	32
<i>Caída de presión experimental</i>	33
<i>Curvas DTR experimentales</i>	33
<i>Transporte de masa</i>	35
2.3 Caracterización electroquímica y simulación de la carga de la batería.	36

Simulación del lado anódico utilizando la ecuación de Butler-Volmer.....	36
<i>Curva de polarización para el vanadio (IV) a vanadio (V).</i>	38
<i>Ajuste de la geometría con electrodo.</i>	40
<i>Electrodo Plano.</i>	40
<i>Electrodo Poroso</i>	41
Estado de Carga (SOC)	42
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	43
3.1 Dinámica de fluidos, comparación entre la simulación y lo experimental.	43
<i>Curvas de distribución de tiempo de residencia (DTR), comparación entre la simulación y lo experimental.</i>	47
En general los tres reactores presentaron desviaciones, y eso impactará en la distribución de especies, por lo que hasta el momento no hay una geometría que destaque sobre las demás.	51
<i>Caída de Presión, comparación entre la simulación y lo experimental.</i>	51
<i>Transporte de masa, caracterización teórica y experimental.</i>	53
3.2 Resultados de la simulación, en el lado anódico de la batería.	55
<i>Resultados curva de Tafel.</i>	55
<i>Potencial de Nernst.</i>	56
<i>Estado de carga (SOC)</i>	58
4. CONCLUSIONES.....	61
5. PERSPECTIVAS.....	62
6. REFERENCIAS.....	63

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1 Comparación tiempo de descarga contra potencia de cada uno de los sistemas de almacenamiento de energía.....	6
Figura 2 Diagrama general de una batería flujo redox (RFB).....	7
Figura 3 Esquema de una batería flujo redox de Vanadio: a) reacción de carga y b) reacción de descarga.	10
Figura 4 Representación y fotografías de cuatro diseños de geometrías de baterías flujo redox, que son tradicionalmente utilizadas. Las flechas indican la dirección del flujo.....	12
Figura 5 Imagen del reactor real.	14
Figura 6 Reactor de mezcla perfecta (CSTR) ideal cerrado y abierto.	15
Figura 7 Reactor ideal de Flujo Pistón	15
Figura 8 Representación de la metodología para la curva DTR.....	17
Figura 9 Curva de tiempo de distribución de residencia DTR.	19
Figura 10 Comparación entre una curva experimental E y el comportamiento predicho, para un reactor FM01-LC, tomado de [21].....	19
Figura 11 Curva de polarización I-E, en el que se encuentra ubicado el transporte de masa.....	21
Figura 12 Geometrías de reactores electroquímicos. a) Reactor Asahi, b) Reactor FM-01 y c) Reactor multipropósito.	27
Figura 13 Diámetro hidráulico equivalente	29
Figura 14 Canales de reactores; a) Asahi, b) FM-01 y c) Reactor multipropósito. 32	
Figura 15 Reactor Asahi, montado para realizar la visualización de flujo.	32
Figura 16 Montado de reactor para la experimentación en curvas DTR.	34
Figura 17 Sensor medidor para curvas DTR.....	34
Figura 18 Experimentación para el transporte de masa.....	36
Figura 19 Celda electroquímica acoplada a un equipo de disco rotatorio.	39
Figura 20 Geometrías de reactores con electrodo.	40
Figura 21 Dinámica de fluidos a diferentes números de Reynolds; a) 330 Re, b) 500 Re, c) 660 Re y d) 825 Re.....	44
Figura 22 Dinámica de Flujo experimental para el reactor Asahi.	45

Figura 23 Dinámica de Flujo para el reactor FM-01	46
Figura 24 Dinámica de Flujo para el reactor multipropósito.	47
Figura 25 Resultados de las curvas distribución de tiempos residencia para el reactor Asahi.	49
Figura 26 Resultados de las curvas distribución de tiempos de residencia para el reactor FM-01	50
Figura 27 Resultados de las curvas distribución de tiempos de residencia el reactor multipropósito	51
Figura 28 Comparación de la caída de presión para las tres geometrías. La línea punteada corresponde a los valores experimentales la línea llena corresponde a los teóricos obtenidos con el simulador.	53
Figura 29 Caída de presión, para las geometrías Serpentin e Interdigital [31].	¡Error! Marcador no definido.
Figura 30 Comparación de resultados de los tres reactores para el transporte de masa, la línea punteada corresponde a los valores experimentales y la línea llena a los teóricos obtenidos con el simulador.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 31 Curva de Tafel, corriente límite de la oxidación de Vanadio (IV).....	55
Figura 32 Resultados de potencial para las tres geometrías, a) Reactor Asahi, b) Reactor FM-01 y c) Reactor multipropósito	57
Figura 33 Resultado del estado de carga (SOC); a) Reactor Asahi, b) FM-01 y c) Reactor multipropósito.	59

INDICE DE TABLA.

Tabla 1 Algunos sistemas Redox utilizados para el estudio de las Baterías de Flujo Redox.....	9
Tabla 2 Caudal de entrada para cada geometría de reactor.....	29
Tabla 3 Condiciones del flujo a la entrada, para la simulación de dinámica de fluidos.	29
Tabla 4 Sustancias utilizadas para la preparación del electrolito.	35
Tabla 5 Reactivos y electrodos utilizados para la caracterización electroquímica.	38
Tabla 6 Resultados de las actividades realizadas....	¡Error! Marcador no definido.

INTRODUCCIÓN

Introducción general

Por muchos años, la industria ha explotado las reservas de energía fósil para su consumo, al ser esta una de las más solicitadas, pero a su vez la que más contamina causando daño en el medio ambiente dado lugar así al calentamiento global. Se estima que hoy en día la demanda de energía eléctrica excede un 20×10^3 TWh/año y crece a una tasa aproximadamente de 3% por año [1], de la cual unas 2/3 partes de la energía producida proviene del combustible fósil.

Debido a que la demanda sigue en crecimiento, se han buscado otras fuentes que sean amigables con el medio ambiente, como lo son la energía eólica, nuclear, hidroeléctrica y solar [2], las cuales proporcionan un 4% de la producción, se estima que para el año 2030 estas dos fuentes estarán proporcionando el 25% del consumo [3].

Sin embargo, la mayoría de estas fuentes renovables producen energía de manera intermitente por lo que se ha buscado nuevos métodos de almacenamiento de energía los cuales puedan ser acoplados [4]. Uno de estos métodos de almacenamiento son las baterías, de las cuales existen diversos tipos, sin embargo, se han enfocado en las últimas tres décadas por la Batería Flujo Redox (Redox Flow Battery, RFB), la cual es una tecnología de almacenamiento que convierte y almacena energía eléctrica en energía química, liberándola de manera controlada cuando esta sea demandada, la operación principal de las RFB está basada en un sistema de oxidación/reducción, haciendo uso de un par redox soluble, los cuales se encuentran almacenados en dos tanques, respectivamente, lo que permite una operación más flexible en sistemas de gran escala. Dichas baterías muestran varias ventajas sobre otros dispositivos, tales como altas densidades de corriente, tiempos altos en la descarga, una vida larga del electrolito, así como el hecho de que es posible aumentar el volumen del electrolito, al aumentar el volumen del tanque de almacenamiento, lo cual a su vez incrementara la capacidad de almacenamiento de energía [5].

Es por estos motivos que varios países han desarrollado esta tecnología, tal y como es el caso de China, que en el año presente (2019), ha mencionado que pretende llevar a cabo proyectos de demostración a gran escala de baterías redox utilizando el par redox de vanadio, integradas a energía solar. Se estima que las baterías flujo redox de vanadio garantizan una capacidad de 3 a 12 MWh [6]. Por otra parte, las RFB presentan algunos inconvenientes como son; bajo voltaje, problemas en la distribución del flujo, lo cual lleva a caídas de presión significantes y problemas en el transporte de masa. Por ello diversos autores se han involucrado en el estudio y revisión del diseño de baterías redox, proponiendo diversas geometrías que puedan mejorar los fenómenos cinéticos y de transporte, para minimizar los problemas ya mencionados [7].

En este trabajo se presenta como alternativa el uso de reactores electroquímicos sustituyendo las geometrías tradicionales de baterías flujo redox, de esta forma se pretende abordar la problemática de la distribución de flujo, las caídas de presión y el transporte de masa, aplicando los conocimientos previos que se tiene sobre la ingeniería de reactores.

1. MARCO TEORICO

1.1 Tipos de almacenamiento de energía eléctrica.

Existen diferentes tecnologías para el almacenamiento de energía, estos son empleados según las diversas necesidades que se requieran cubrir, como lo pueden ser tiempos de carga/descarga y una larga vida útil [8].. Algunas de las más importantes se presentan a continuación

PHES.

Por sus siglas en inglés Pumped Hydro Energy Storage, este sistema se basa en el almacenamiento de energía, en forma de energía potencial la cual se obtiene de bombear el agua a gran altura, para posteriormente usarla en las horas de mayor demanda. Este tipo de almacenamiento es uno de los más explotados hoy en día (127 GW del total de 128 GW de capacidad de almacenamiento mundial) [9]. Sin embargo este tipo de generación de energía no puede responder con rapidez a la alta demanda de energía, por ello son adecuados para servicios de alta potencia a largo plazo [10].

CAES

Almacenamiento de energía por aire comprimido, consiste en aprovechar la energía restante de un sistema para comprimir aire, el cual es a su vez almacenado en grandes cuevas subterráneas para después utilizarlo en la alimentación de una turbina generadora. De esta manera se obtiene energía eléctrica que podrá cubrir cierta demanda a un determinado tiempo. En 1978 Huntorf, Alemania, comenzó con 290 MW y 900 MWh, explotando dos cuevas de $310 \times 10^3 \text{ m}^3$ a 655 m – 800 m con una presión arriba de 66 bar [11].

TES

Este almacenamiento (Thermal Energy Storage), es usualmente utilizado para plantas de energía solar para cambiar el tiempo, es decir, para retrasar el envío de energía a un turboalternador y su conversión en energía eléctrica [12]. Al presentar una alta potencia, alta energía y una respuesta lenta los hacen adecuados para su aplicación en servicios de administración de energía.

FES

Por sus siglas en inglés Flywheel energy storage, es una batería de volante o inercial que almacena energía en forma de energía cinética, la cual se adquiere de un cilindro que gira a gran velocidad.

Debido a su capacidad de almacenar grandes cantidades de energía, varios países le han dado diversas aplicaciones, tal es el caso de Inglaterra, al incorporar dos baterías de volante instaladas en el experimento de fusión nuclear JET (Joint European Torus). Cada uno con una potencia de 400 MW / 1 MWh, así como el generador de volante del Instituto fusión de JAEA (Agencia de Energía Atómica de Japón), que llega a almacenar 2.2 MWh [13].

SMES

Almacenamiento de energía magnética superconductora. Los superconductores requieren enfriamiento criogénico y se utilizan principalmente para la producción en campos magnéticos elevados en equipos de imágenes por resonancia magnética (MRI) y para dispositivos de laboratorio [14]. De hecho se están diseñando para la compensación y aseguramiento de la calidad de la energía con una potencia de entre 10 y 1000 MW, que se espera estén listos para 2030-40 [15].

EDLC

Capacitor eléctrico doble capa, también conocido como super-capacitores son utilizados principalmente para ayudar al suministro de energía térmica enfrentando los requisitos de sobretensión, aplicados principalmente en vehículos

eléctricos/híbridos [16]. Muy parecidos a los FES, la eficiencia es alta en la medida en que el tiempo de descarga es corto y va disminuyendo en tiempos más largos debido a las pérdidas internas que tiene los capacitores al descargar [17]. En las aplicaciones en red de los EDLCs son utilizados para servicios de rápida demanda [18].

ECES

Todas las tecnologías mencionadas anteriormente cuentan con características específicas cada uno con su ventaja y desventaja. Por mencionar las PHES, CAES y TES son adecuados para su uso en redes a gran escala (horas), por otro lado, las FES, SMES y EDLC funcionan a baja y media potencia de la misma forma actualmente es una energía muy costosa [19].

Por lo dicho anteriormente es que se tiene los sistemas de almacenamiento electroquímico (Electrochemical Energy Storage, ECES), como una solución para ayudar a los generadores intermitentes de energía renovable. Se espera que esta tecnología tenga una alta implementación lo próximos años ya que se han designado fondos sustanciales para su desarrollo científico y tecnológico. Lo previsto indica un crecimiento de 150 GW de potencia, que corresponde a 10 000 veces más que la capacidad con la que se cuenta actualmente [20].

En la Figura 1 [1] se muestra una comparativa entre los sistemas de almacenamiento de energía anteriormente abordados. Como se puede observar en los sistemas electroquímicos se encuentran englobados los sistemas RFB (Redox Flow Battery), baterías litio, hidrógeno, plomo ácido y FES, sin embargo, las RFB cuentan con tiempo de descarga mucho mayor que las anteriormente nombradas. Pero si se habla de potencia las RFB tienen una desventaja significativa contra los sistemas de almacenamiento PHES, TES y SMES.

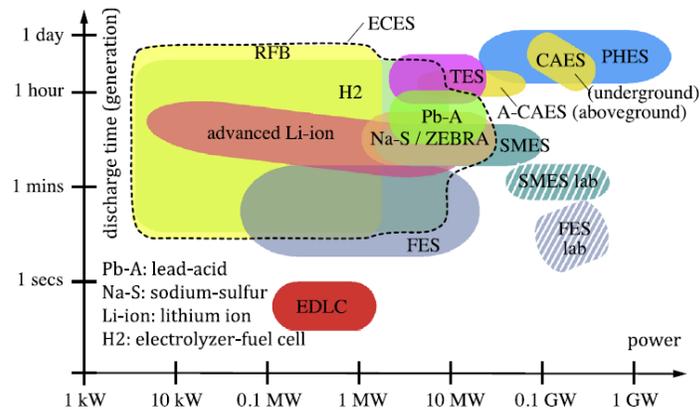


Figura 1 Comparación tiempo de descarga contra potencia de cada uno de los sistemas de almacenamiento de energía [1].

1.2 Baterías flujo redox

Dentro de los sistemas electroquímicos, las baterías flujo redox (RFB) representan una de las tecnologías más recientes y una opción muy prometedora para el almacenamiento de energía estacionaria [21]. Las RFB son aquellas que trabajan con un par redox soluble, encontrándose una reacción de oxidación y reducción.

Estas baterías cuentan con un compartimiento catódico y uno anódico, los cuales se encuentran divididos por una membrana de transporte protónico [22]. Con ayuda de bombas se hace pasar por los compartimientos el par flujo redox en forma de electrolito, el cual se encuentra almacenado en tanques. La Figura 2 muestra a grandes rasgos el esquema de este tipo de baterías [23].

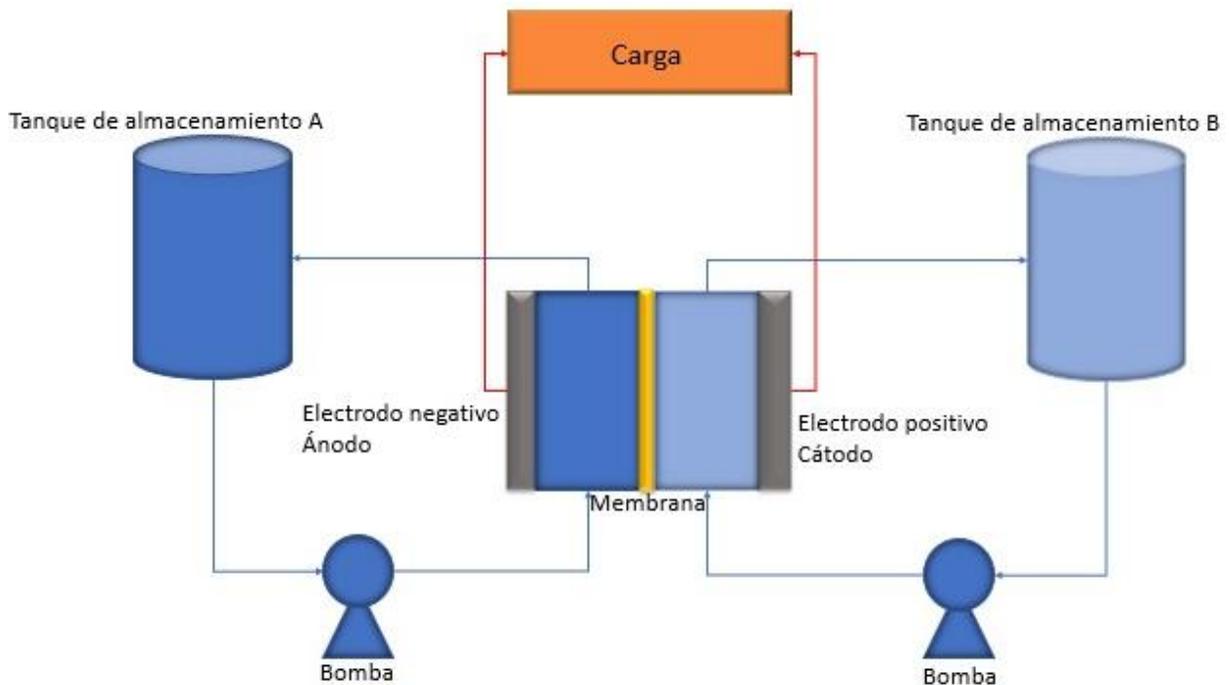


Figura 2 Diagrama general de una batería flujo redox (RFB)

En el lado anódico se lleva a cabo el proceso de oxidación $A^+ \leftrightarrow A^{2+} + e^-$ mientras en el lado catódico se llevará a cabo la reacción contraria, reducción, $B^{2+} + e^- \leftrightarrow B^+$, que es en la carga de la batería [24]. Para la descarga ocurrirá el mismo efecto, pero de manera contraria, el ánodo se comportará como cátodo y viceversa, estos componentes deben tener las características principales de llevar a cabo una reacción reversible, así como ser un compuesto con la facilidad de formar iones.

Potencial de celda

Como bien se sabe el potencial de una celda está dado por el potencial termodinámico (E°) más la constante de los gases (R) que multiplica a la temperatura entre en número de electrones involucrados en la reacción por la constante de Faraday (F) todo esto por el logaritmo de la actividad de cada una de las especies o las concentraciones de las especies según lo muestra la ecuación de Nernst (ec. 1):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{reactivo}}{a_{productos}} \quad (\text{ec. 1})$$

En una batería redox es importante mantener el potencial nernstiano constante y lo más alto posible, esto se consigue con la manipulación de las concentraciones y la selección del par redox [25].

De la misma forma la eficiencia de estas celdas depende de los pares que estén en el sistema reaccionando electroquímicamente, se ha demostrado que el uso de estos pares redox solubles en altas concentraciones, tienen como resultado el incremento de la densidad energética, ayudando en la eficiencia de la celda.

Pares redox solubles

Se conoce como pares redox solubles, a sistemas que se encuentra compuesto por un oxidante y un reductor Ox_1/Red_1 . Para que se pueda tener una reacción de este tipo se necesitan dos semirreacciones o sistemas redox, donde uno de ellos hará la función de electrodo negativo (cátodo en la carga) mientras el otro será electrodo positivo (ánodo en la carga) [26].

En la Tabla 1 se muestran algunos de los sistemas redox utilizados en la actualidad, así como el potencial estándar teórico de cada una de las reacciones que componen cada uno de estos tipos de baterías.

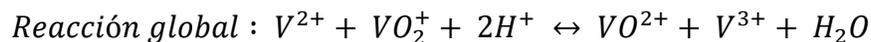
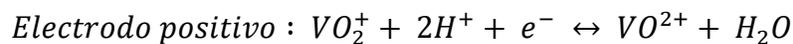
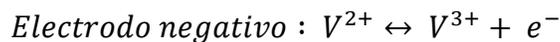
Tabla 1 Algunos sistemas Redox utilizados para el estudio de las Baterías de Flujo Redox.

Sistema Redox utilizados	E° (V)
Hierro-Cromo $Fe^{2+} - e^- \leftrightarrow Fe^{3+}$ $Cr^{3+} + e^- \leftrightarrow Cr^{2+}$	E°= 0.77 E°= -0.41
Bromuro-polisulfuro $3Br^- - 2e^- \leftrightarrow Br_3^-$ $S_4^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2S_2^{2-}$	E°= 1.09 E°= N/A
Bromo-Zinc $3Br^- - 2e^- \leftrightarrow Br_3^-$ $Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn^0$	E°= 1.09 E°= -0.76
Vanadio $VO^{2+} + H_2O - e^- \leftrightarrow VO_2^+ + 2H^+$ $V^{3+} + e^- \leftrightarrow V^{2+} + V$	E°= 1.00 E°= -0.26
Vanadio-polihaluro $2Br^- + Cl^- \leftrightarrow ClBr_2^- + 2e^-$ $V^{3+} + e^- \leftrightarrow V^{2+}$	E°=N/A E°= -0.26
Vanadio-Cerio $Ce^{3+} + e^- \leftrightarrow Ce^{4+}$ $V^{3+} + e^- \leftrightarrow V^{2+}$	E°= 1.84 E°= -0.26
Zinc-Cerio $Ce^{3+} + e^- \leftrightarrow Ce^{4+}$ $Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn^0$	E°= 1.84 E°= -0.76
Zinc-Hierro $Fe^{2+} - e^- \leftrightarrow Fe^{3+}$ $Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn^0$	E°= 0.77 E°= -0.76

1.3 Baterías Redox de Vanadio

Dentro de las baterías flujo redox la VRBs (por sus siglas en inglés vanadium redox batteries) es la más estudiada y desarrollada hasta el momento [1].

El tipo de VRBs se basa en los cuatro estados redox del vanadio, los cuales se presentan en pares redox V^{+2}/V^{+3} y $V(IV)/V(V)$, estos pares encuentran disueltos en una disolución acida, usualmente se utiliza el ácido sulfúrico, actuando como electrolitos positivo y negativo, separados por una membrana [27].



En la figura 3, muestra el esquema de la carga y descarga respectivamente.

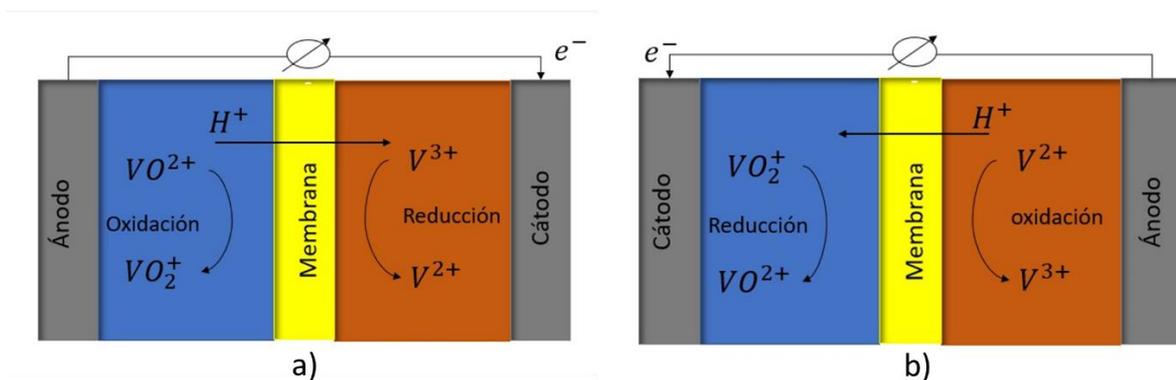


Figura 3 Esquema de una batería flujo redox de Vanadio: a) reacción de carga y b) reacción de descarga.

El voltaje estándar de las baterías de vanadio es de 1.26 V. El voltaje de la batería se puede calcular utilizando la ecuación de Nernst, utilizando las concentraciones de los reactivos y productos, como si fuera la actividad, a una temperatura dada, valor de pH según como lo muestra la ecuación (ec. 2).

$$E = 1.26 V + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[VO^{2+}] \cdot [V^{3+}]}{[VO_2^{+}] \cdot [H^{+}]^2 \cdot [V^{2+}]} \right) \quad (\text{ec. 2})$$

Al igual existen detalles de operación como reacciones secundarias; evolución de hidrogeno debido a la descomposición del agua y la evolución de CO₂ debido a la oxidación del electrodo a base de carbono [28].

Generalmente para calcular el rendimiento de la batería se evalúan tres eficiencias: eficiencia coulombica (CE) (ec. 3), eficiencia de voltaje (VE) (ec. 4) y la eficiencia energética (EE) (ec. 5), que se definen de la siguiente manera [29]:

$$CE = \frac{\text{capacidad de descarga}}{\text{capacidad de carga}} \times 100 \% \quad (\text{ec. 3})$$

$$VE = \frac{\text{promedio del voltaje de descarga}}{\text{promedio de voltaje de carga}} \times 100 \% \quad (\text{ec. 4})$$

$$EE = CE \times VE \quad (\text{ec. 5})$$

La eficiencia coulombica suele disminuir debido al cruce de los iones de vanadio durante la operación y a las reacciones secundarias. La eficiencia de voltaje se encuentra más relacionada con la densidad de corriente, la conductividad iónica de la membrana, los materiales utilizados como electrodos, el caudal del electrolito y el transporte de masa del mismo.

Gran parte de la investigación de las baterías redox de vanadio está enfocando en mejorar la densidad de energía del dispositivo. De hecho las VRBs convencionales son limitadas en este aspecto, ofreciendo aproximadamente 20 – 30 Wh/L (las baterías de ion-litio exceden los 150 Wh/L) [30].

Se tiene registro que desde los años 80's la pionera de las VRB, Marya Skyllas-Kazacos de la Universidad de Nueva Gales del sur de Australia, ha publicado una gran cantidad de documentos sobre materiales de electrodos, membranas y algunas combinaciones de vanadio con otras especies activas redox [31].

A su vez la geometría de las baterías de vanadio juega un papel de suma importancia en la eficiencia del voltaje. Como uno de los objetivos principales en los recientes desarrollos se encuentra el mantener un flujo homogéneo y de buena distribución, de esta forma se logra mejorar el transporte de masa sobre el área del electrodo [32].

La figura 4 [33] muestra representaciones esquemáticas y fotografías de cuatro diseños de baterías flujo redox que fueron estudiados para realizar la comparación del transporte de masa y hacer la comparativa de la influencia de la geometría, así como la disminución de la caída de presión, al tener bombas en operación es de suma importancia este término.

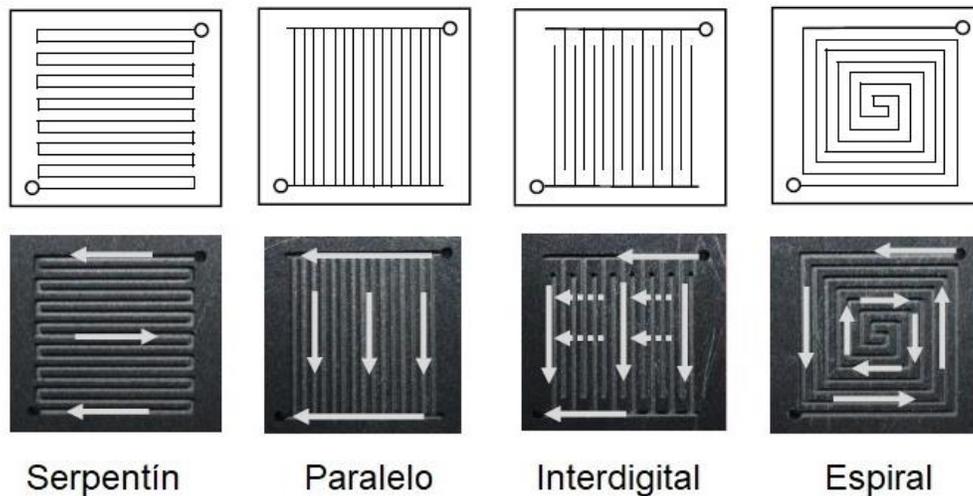


Figura 4 Representación y fotografías de cuatro diseños de geometrías de baterías flujo redox, que son tradicionalmente utilizadas. Las flechas indican la dirección del flujo.

Pese a todos los estudios realizados en las variaciones de geometría y el uso de papel carbón como electrodo, se ha determinado que la trayectoria del flujo viaja de manera discontinua en los canales, y a su vez esta variación influye llegando a perforar los electrodos, esto último también es debido a la alta permeabilidad del material. Lo que demuestra que el transporte de masa puede limitar de manera significativa el rendimiento. Cabe señalar que las geometrías anteriores, mientras mayor complejas sean, mayor caída de presión presentan y mayor problema se tendrá en la escalabilidad de ellas.

Estado de carga (State of charge, SOC)

El estado de carga conocido como SOC por sus siglas en inglés State of Charge, es una medida que indica la capacidad de energía que se encuentra disponible, en función de la capacidad nominal. El valor del SOC varía de 0% a 100%. Si el SOC indica un valor de 0% es sinónimo que la batería se encuentra completamente

descargada, en cambio sí está en un 100% se dice que se encuentra cargada completamente.

A medida que una batería envejece su estado de carga máximo comienza a disminuir. Esto significa que para una batería ya envejecida, un 100% de SOC sería equivalente a un 75%- 80% de SOC, de una batería nueva[34].

Esta información es importante ya que proporciona información sobre cuánto tiempo más puede funcionar la batería antes de que se deba cargar o cambiar, comprender este término da la oportunidad de plantear estrategias de control.

En las RFB, el estado de carga va a depender de las concentraciones, es decir si se tiene un estado de carga del 100%, es indicativo que se llevó a cabo la transformación de las especies, esto depende de la distribución del flujo sobre la superficie del electrodo.

1.4 Reactores

Como se ha mencionado en los temas anteriores las concentraciones de los pares redox se encuentran relacionados directamente con los potenciales de electrodo, como lo señala la ecuación de Nernst, y sobrepotenciales de concentración. Esta distribución dependerá de cómo se distribuye (viaja) el flujo a través de la celda. Este comportamiento de las celdas redox puede evaluarse a través los conocimientos de ingeniería de reactores, tomando en cuenta tiempos de residencia, geometría del reactor, fenómenos de transporte, transporte de masa y por consiguiente caídas de presión.

Reactores electroquímicos

La metodología desarrollada en ingeniería química para describir el funcionamiento de los reactores químicos (Ingeniería de la Reacción Química), se ha introducido poco a poco en el área de la Ingeniería Electroquímica [35]. De esta forma se puede asimilar y evaluar un reactor electroquímico asociándolos con el comportamiento de un reactor ideal.

Los casos ideales límite del comportamiento de reactores electroquímicos son los ya conocidos PFR (Reactor Flujo Pistón) y el CSTR (Reactor de tanque con mezcla perfecta).

La figura 5 muestra un reactor electroquímico real, donde entra un caudal (concentración de iones), los cuales llevan a cabo la reacción sobre el área del electrodo, es importante mencionar que una parte del flujo saldrá sin haber reaccionado.

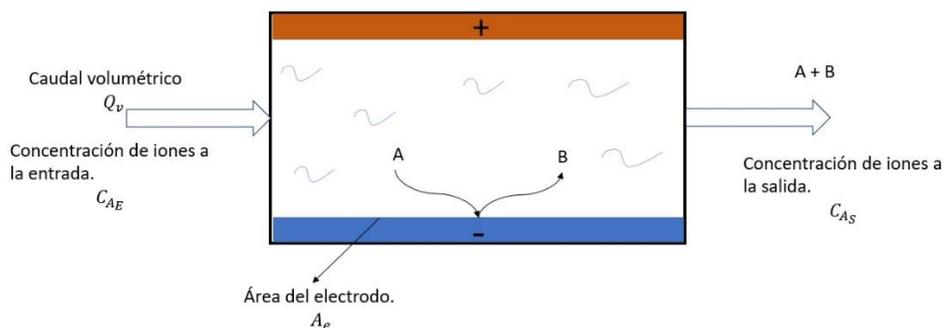


Figura 5 Imagen del reactor real.

La figura 6 muestra el esquema de un reactor de tanque agitado o mezcla perfecta, presenta una concentración de iones que se encuentra de manera uniforme en todo el volumen, este puede ser cerrado su rendimiento dependerá del tiempo que se deje en operación o bien puede ser abierto. En este último sistema el caudal de entrada será igual al de salida.

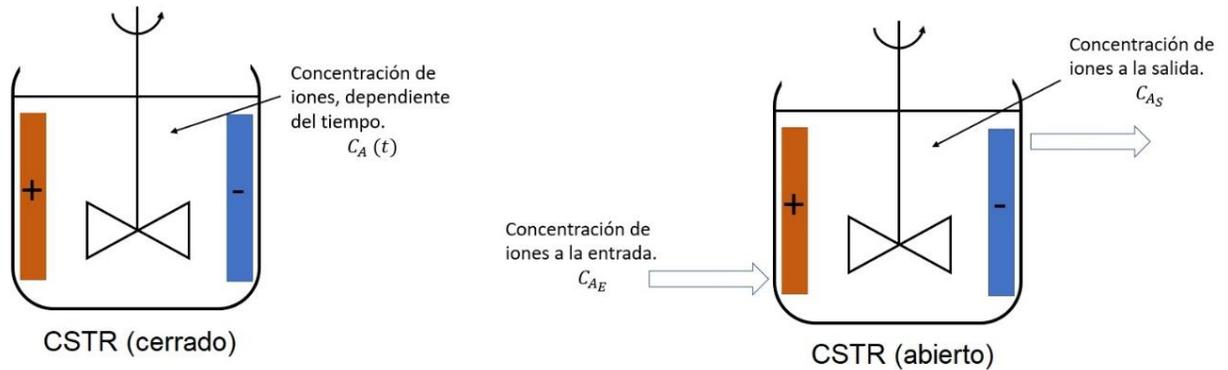


Figura 6 Reactor de mezcla perfecta (CSTR) ideal cerrado y abierto.

En la Figura 7 se muestra el esquematizado el reactor ideal de Flujo pistón, lleva su nombre debido a que los elementos del fluido se desplazan todos a una misma velocidad, de manera uniforme. Este reactor es abierto y se dice que en la idealidad la concentración de iones transformados varía de forma continua entre la entrada y salida.

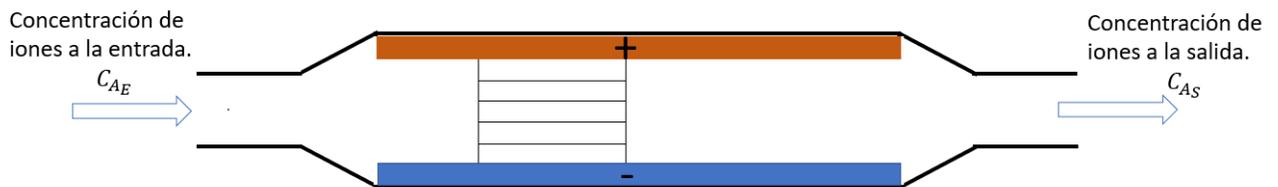


Figura 7 Reactor ideal de Flujo Pistón

Los trabajos reportados en la literatura toman en cuenta que los reactores electroquímicos operan en un intermedio entre los dos casos ya mencionados, por lo que se evalúa que tanto se desvían de la idealidad.

Caracterización de reactores

Para llevar a cabo un análisis de reactor electroquímico se deben considerar diferentes factores de operación, que tiene que ver con fenómenos de transporte de masa, tiempo de residencia, la cinética electroquímica, efectos de caída de presión, hidráulica, distribución de corriente y potencial.

Distribución de tiempos de residencia (DTR)

Las curvas de tiempo de residencia DTR (E), son técnicas de orden estadístico que nos permiten analizar el comportamiento de las fases dentro de un reactor que trabaja a flujo continuo. Estas dependen del tipo de reactor, su geometría que a su vez se relaciona con la distribución del flujo y su magnitud. Por ejemplo, cuando se opera un reactor de lecho empacado con catalizadores, el fluido que reacciona casi nunca fluye de manera uniforme a través del reactor. Más bien suele haber secciones del lecho empacado que ofrecen resistencia al flujo, y una porción importante del flujo podría tomar ese camino [36], haciendo que este salga en un tiempo menor que el resto lo que puede generar canales en los que el flujo viaje más rápido (canales de alta velocidad).

La técnica se lleva a cabo con uso de un trazador, que es una sustancia que se comporta de forma muy similar al material de alimentación y que posee la propiedad de no reaccionar en las líneas de flujo, esto nos permite detectarlo a la salida del reactor. La metodología consiste en inyectar una cantidad del trazador N_0 cerca de la entrada de alimentación, sin perturbar el flujo, como se ve en la Figura 8 y después se mide a la salida en función del tiempo. La curva de concentración contra el tiempo, se le conoce como curva C. Con respecto al tiempo se elige un aumento de tiempo Δt , este debe ser lo suficientemente pequeño, para que la concentración, que está en función del tiempo, $C(t)$, que sale en el tiempo t y $t + \Delta t$, sea la misma. De modo que la cantidad de materia de trazador ΔN , que sale está definida por la (ec. 6):

$$\Delta N = C(t)Q\Delta t \quad (\text{ec. 6})$$

Q es el caudal, de tal modo que ΔN es el total de flujo que sale del reactor y que ha pasado una determinada cantidad de tiempo entre t y $t + \Delta t$ dentro del reactor. Para obtener la cantidad del trazador, dividimos entre N_0 . Como lo señala la (ec. 7):

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{QC(t)}{N_0} \Delta t \quad (\text{ec. 7})$$

La ecuación anterior representa la fracción del trazador que tiene un tiempo de residencia dentro del reactor.

Para la inyección por pulso se puede definir aplicando la (ec. 8):

$$E(t) = \frac{QC(t)}{N_0} \quad (\text{ec. 8})$$

Sustituyendo en (ec. 7) tenemos como resultado (ec. 9) en donde:

$$\frac{\Delta N}{N_0} = E(t) \Delta t \quad (\text{ec. 9})$$

A la función $E(t)$ se le conoce como función de distribución de tiempos de residencia, nos describe cuanto tiempo han pasado diferentes elementos del fluido dentro del reactor.

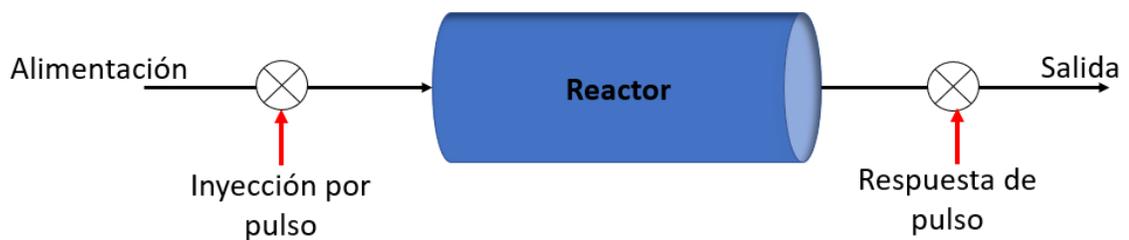


Figura 8 Representación de la metodología para la curva DTR

Una vez teniendo los resultados, se procede a la construcción de la curva DTR o también denominada distribución de la edad a la salida E , dado lo anterior se puede expresar que el área bajo la curva será la unidad, como lo expresa la (ec. 10).

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 \quad (\text{ec. 10})$$

Se considera que el tiempo de residencia de la fracción del trazador está comprendido entre el tiempo t y $t + dt$ por lo que sería $E dt$.

Como bien se sabe uno de los objetivos de estas curvas es poder realizar comparaciones entre reactores, debido a que el volumen de un reactor es diferente a otro se hace un ajuste matemático en las gráficas. El parámetro empleado es el tiempo espacial o tiempo medio de residencia, t_m que se define como V/Q . Por lo tanto, el tiempo de residencia viene dado por (ec. 11):

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (\text{ec. 11})$$

Para llevar a cabo la finalidad de comparar DTR, se emplea el primer momento que es el tiempo de residencia y el segundo en torno a la media, a lo que se le conoce como varianza. Tal y como lo define (ec. 12):

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t)dt \quad (\text{ec. 12})$$

Finalmente se normaliza, en lugar de usar la función $E(t)$, se utiliza el parámetro θ . Representado por (ec. 13)

$$\theta \equiv \frac{t}{t_m} \quad (\text{ec. 13})$$

Definiendo la función adimensional $E(\theta)$ y utilizando (ec. 14) [37]

$$E = (\theta) \equiv t_m E(t) \quad (\text{ec. 14})$$

En la figura 9 se puede ver que existe una fracción que es mayor al tiempo t_1 a esto igual se le puede conocer como coleo. Otro dato importante que nos dan las DTR son las zonas de baja y alta velocidad, si nuestra curva se encuentra antes del tiempo adimensional 1, se puede considerar una zona de alta velocidad, el fluido se encuentra saliendo en un tiempo corto al tiempo promedio de residencia. Si ocurre lo contrario y sale después del tiempo 1 significa que tenemos zonas de baja velocidad, algún estancamiento o recirculación está ocurriendo dentro del reactor.

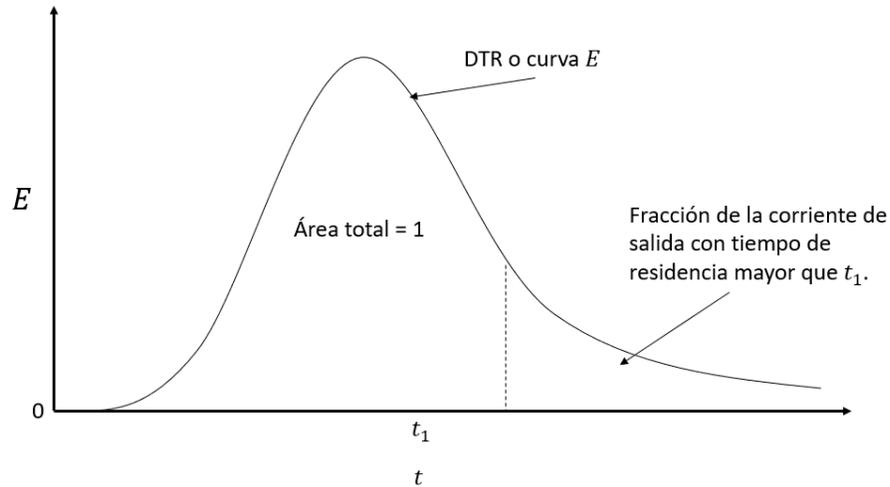


Figura 9 Curva de tiempo de distribución de residencia DTR.

La figura 10, es un ejemplo de una curva DTR experimental contra una curva teórica [38], es posible apreciar, que son muy similares.

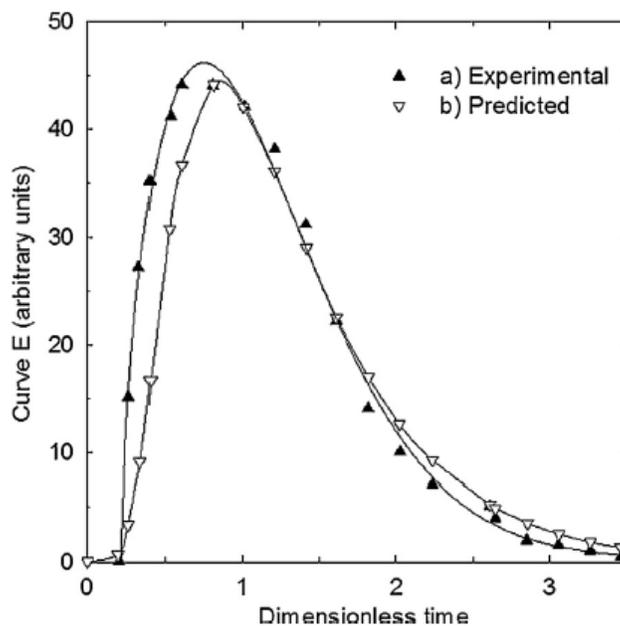


Figura 10 Comparación entre una curva experimental E y el comportamiento predicho, para un reactor FM01-LC, tomado de [38].

Un modelo DTR está definido por el tipo de flujo que presenta el reactor, puede ser flujo pistón, donde en la salida de todo el material del reactor, después de pasar su tiempo de residencia promedio, (en teoría, no se produce una mezcla hacia adelante o atrás del material) a través del reactor. Otro es la mezcla perfecta, cuando todo el

material se mezcla de manera instantánea en el seno de la carga por lo tanto la concentración del material en el reactor es igual y disminuye exponencialmente con el tiempo.

Transporte de masa

El conocimiento sobre el coeficiente de transferencia de masa es un cálculo que nos permite conocer la superficie mínima de electrodo necesaria para llevar a cabo la transformación de las especies, esto es importante debido a que las reacciones que se llevan a cabo son heterogéneas. La mayoría de reactores electroquímicos están diseñados para proporcionar una alta velocidad de transporte de masa.

Existen tres contribuciones al transporte de masa originados por cambios graduales de concentración, velocidad o potencial, cerca de la superficie del electrodo:

- Difusión. Es el movimiento de las especies debido a cambios de concentración en la capa cercana del electrodo.
- Convección: Originado por un gradiente de velocidad. Hay dos tipos de convección, la natural que se debe a las propiedades del flujo, como la densidad. La segunda es una convección forzada, cuando se agita el electrolito o se pone en movimiento el electrodo.
- Migración: Es el movimiento de las especies cargadas, que se origina por un gradiente de potencial entre el ánodo y el cátodo. Este tipo de transporte de masa no distingue entre los tipos de iones, solo su tamaño y carga.

Los coeficientes de transporte de masa dependen del comportamiento de flujo y la geometría del reactor electroquímico. Esta caracterización experimental es un punto de partida para evaluar el rendimiento de los reactores electroquímicos, proporcionando correlaciones experimentales de las velocidades de reacción bajo la densidad de corriente límite. Este dato es aquel que relaciona la velocidad de reacción electroquímica cuando esta se lleva a cabo limitada por transporte de masa, tal y como lo indica la (ec.15):

$$k_m = \frac{I_L}{AzFC_0} \quad (\text{ec. 15})$$

Donde A es el área electroactiva del electrodo y I_L que es la corriente límite, la cual se encuentra directamente relacionada con el coeficiente de transporte de masa k_m , A el área electroactiva, F es la constante de Faraday ($96,485.33 \text{ C mol}^{-1}$), z el número de electrones transferidos y C_0 es la concentración de la especie. Las unidades de k_m son m/s .

La caracterización del transporte de masa es importante para los reactores electroquímicos, si se conoce el comportamiento podemos deducir como se ve afectada la concentración de las especies electroactivas.

Existen diferentes metodologías para calcular el transporte de masa una de ellas es realizando una voltamperometría de barrido lineal bajo convección forzada y de las curvas obtenidas ($I - E$), como se muestra en la figura 11, se mide la corriente límite, que está representada por la meseta, donde la corriente es independiente del potencial aplicado, para llevar a cabo esta técnica es en determinado rango de números de Reynolds.

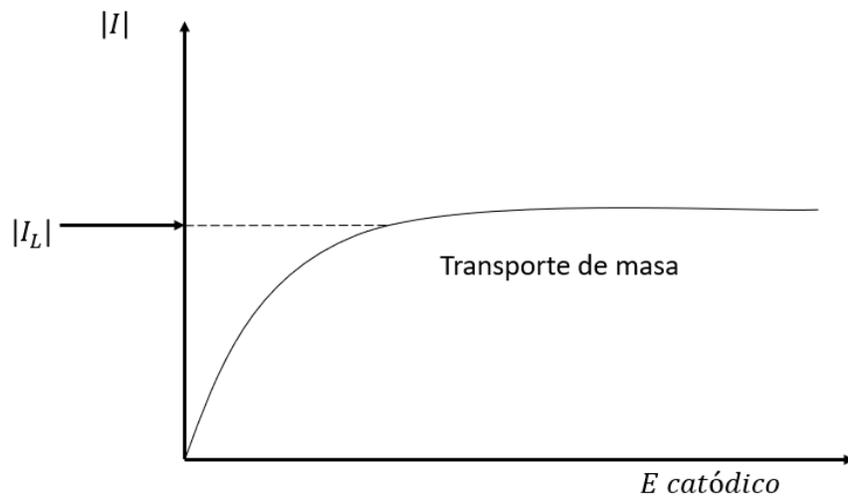


Figura 11 Curva de polarización I-E, en el que se encuentra ubicado el transporte de masa.

De la misma forma se demuestra que el transporte de masa de un reactor electroquímico mejora entre un reactor que tiene un promotor de turbulencia, como por ejemplo una malla o un canal vacío, considerando esto, la ecuación de transporte de masa se modifica como lo señala la (ec. 16).

$$\gamma = \frac{(k_m)_{TP}}{(k_m)_E} \quad (\text{ec. 16})$$

Donde $(k_m)_{TP}$ y $(k_m)_E$ son el coeficiente de transporte de masa cuando el reactor, contiene un promotor de turbulencia y el coeficiente de transporte de masa en un canal vacío [39], este caso fue específico para el reactor FM01-LC.

Para dicho reactor se obtuvieron diferentes valores de γ , variando la configuración de electrodo y el canal del reactor. Quedando así demostrado que, usando promotores de turbulencia con especies electroactivas solubles, se aumenta el transporte de masa en la superficie del electrodo.

Al igual en los electrodos que usan promotores de turbulencia, los cuales presentan diferentes formas geométrías, se ven mejorados los factores de transporte de masa hasta 3 veces más con respecto a un canal vacío [39].

De la misma forma se han llevado a cabo estudios de electrodos tridimensionales con factores de turbulencia [40], los valores experimentales de $k_m A$, muestran que el transporte de masa mejora cuando se usan electrodos 3-D en sistemas de deformación, ya que los valores de $k_m A$, son mayores en un orden de magnitud con respecto a una placa.

1.5 Simulación CFD (Computational Flow Dynamics)

Actualmente se cuentan con herramientas sofisticadas y muy poderosas que nos otorgan la facilidad de evaluar sistemas completos por medio de modelos matemáticos. Conocidos como simuladores, estos nos ayudan a poder verificar y corroborar datos experimentales (reales) contra datos obtenidos en software.

La simulación vía CFD cuenta con una gran variedad de aplicaciones tanto en la industria como en la academia, gracias a que cuenta con algoritmos de soluciones eficientes. Esta técnica numérica hace uso de estaciones de cálculo para simular el movimiento de fluidos y fenómenos que se encuentran asociados con fenómenos de transporte (masa, energía y momentum), así como reacciones químicas, interacción entre fases, resistencias mecánicas de materiales, entre otros [41].

Por lo anterior, para llevar a cabo el balance de transporte de masa y el estudio hidrodinámico del reactor se utilizará esta herramienta y con los resultados obtenidos poder caracterizar con los valores adimensionales de transporte de masa.

JUSTIFICACIÓN

Las baterías de flujo redox han demostrado ser una gran opción para el aprovechamiento/almacenamiento de energía, debido al rendimiento energético, durabilidad y capacidad de almacenamiento al apilar un conjunto de baterías. Sin embargo, también han presentado varios inconvenientes como lo son, la baja potencia obtenida por unidad de batería, problemas de escalamiento y de distribución de los principales reactivos, lo que ocasiona altas caídas de presión y precipitación de los reactivos, estos problemas han ocasionado el empleo de bombas de alto consumo reduciendo la ganancia energética total de la batería.

Una forma de combatir los problemas que presentan las baterías de flujo redox es el remplazo de las geometrías usualmente utilizadas, por reactores electroquímicos, estos últimos presentan las cualidades de tener una menor caída de presión, su facilidad de escalamiento, un área geométrica mayor y una buena distribución de los reactivos, por lo que es posible obtener un mayor rendimiento energético en un solo dispositivo, que aplicando un conjunto de baterías.

HIPÓTESIS

La aplicación de reactores electroquímicos utilizados como VRB permitirá, reducir las caídas de presión, además de obtener un potencial de Nernst anódico y Estado de carga (SOC) adecuados para su desempeño en baterías de flujo REDOX.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar y modelar el comportamiento de tres geometrías de reactores electroquímicos conocidas para la obtención de la distribución de concentraciones del par redox V^{+4}/V^{+5} , el potencial de Nernst (lado anódico) y el estado de carga.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

Realizar un análisis de la dinámica de fluidos, distribución de tiempos de residencia, caídas de presión y el transporte de masa para la obtención del potencial anódico y estado de carga las geometrías propuestas, mediante simulación computacional.

Caracterizar de manera experimental el transporte de masa, dinámica de fluidos, distribución de tiempos de residencia y caídas de presión de las geometrías propuestas.

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se describirán los procedimientos, equipos y materiales, así como reactivos empleados para llevar a cabo los objetivos de esta investigación. Para la realización de estas caracterizaciones se utilizaron condiciones de operación similares, por lo que no se ha reportado en la literatura. Las pruebas se llevaron a cabo en dos partes, la primera se encuentra basada en la caracterización de los reactores, obteniendo, dinámica de fluido, caídas de presión, transporte de masa y curvas DTR, de manera experimental y con simulación. La segunda etapa se enfocó en la simulación de la carga de la batería, simulando solo el lado anódico (oxidación), para obtener valores de potencial de Nernst y estados de carga (SOC).

2.1 Simulación CFD.

Modelado y ecuaciones de transporte a resolver.

Las geometrías simuladas son las mostradas en la figura 12, las cuales se encuentran en las instalaciones de CIDETEQ, el reactor Asahi, FM-01 y el reactor multipropósito de izquierda a derecha, cabe señalar que se encuentran a canal vacío.

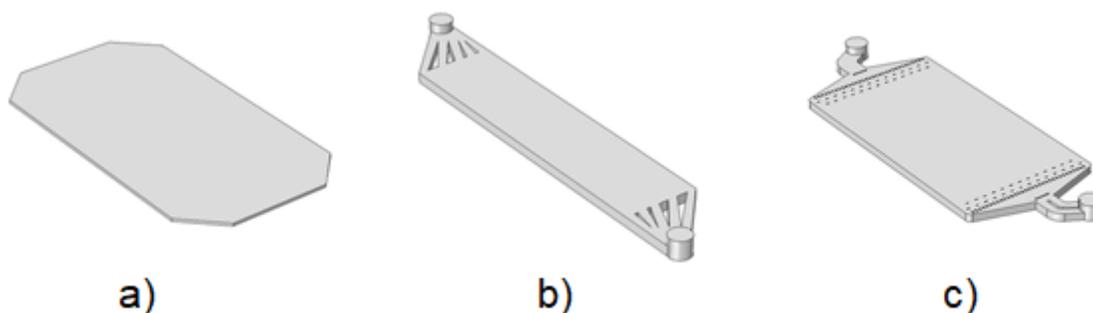


Figura 12 Geometrías de reactores electroquímicos. a) Reactor Asahi, b) Reactor FM-01 y c) Reactor multipropósito.

Con ayuda de un modelling software, CFD, (COMSOL multiphysics 5.0) se llevó a cabo el análisis del flujo en cada geometría en régimen laminar, resolviendo la ecuación de Navier-Stokes (ec. 17) y de continuidad (ec. 18).

$$(\mathbf{u}\nabla)\mathbf{u} = \nabla \left[-\frac{1}{\rho}p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u})^T \right] \quad (\text{ec.17})$$

$$-\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (\text{ec.18})$$

El sistema de ecuaciones anteriores describe los parámetros para resolver el transporte de momentum. En ella se involucra la viscosidad (μ) y presión (p), y la densidad del fluido (ρ), aplicadas en el vector de velocidad (\mathbf{u}). Las condiciones a la frontera se muestran en el Anexo A.

Dinámica de fluidos

Basándonos en la literatura se propuso cuatro diferentes números Reynolds en régimen laminar, los cuales fueron; 330, 500, 660 y 825, y de acuerdo con la (ec. 19) se calculó la velocidad.

$$U_0 = \frac{Re * Vc}{d_e} \quad (\text{ec. 19})$$

Donde, Re es el número de Reynolds, Vc la viscosidad cinemática en este caso se considera la del agua con un valor de $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$, finalmente d_e es el diámetro hidráulico equivalente. Este último término se define por la (ec. 20), varía según las mediadas de cada geometría.

$$d_e = 2BS/B + S \quad (\text{ec. 20})$$

Los valores B y S son las medidas de la altura y espacio respectivamente. Se puede ver claramente en la figura 13.

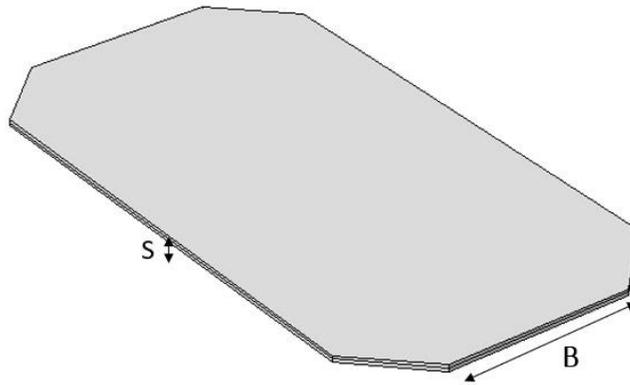


Figura 13 Diámetro hidráulico equivalente

En la tabla 2 se muestra el caudal utilizado para la entrada del flujo, dicho caudal fue calculado considerando los números de Reynolds que generalmente son utilizados en las baterías de flujo redox [42], mientras que en la tabla 3 se presentan las condiciones de presión, viscosidad, densidad, y concentración, los cuales corresponden a el agua.

Tabla 2 Caudal de entrada para cada geometría de reactor.

Reactor	Caudal (LPM) a diferentes números de Reynolds			
	330 Re	500 Re	660 Re	825 Re
Asahi	1	1.5	2	2.5
FM-01	0.5	0.7	1	1.3
Reactor Multipropósito	1	1.5	2	2.5

Tabla 3 Condiciones del flujo a la entrada, para la simulación de dinámica de fluidos.

Condiciones de entrada

Viscosidad μ	0.001 Pa·s
Concentración	25 mol/m ³
Presión	101325 Pa
Densidad ρ	1000 kg/m ³

Simulación para obtener valores de DTR.

Se simuló el comportamiento de un trazador, el cual fluye dentro del reactor en un determinado tiempo. Lo cual se describe mediante la forma general de las ecuaciones de difusión-convección, como se muestra en la (ec. 21)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i - \mathbf{u} \nabla c_i \quad (\text{ec. 21})$$

Donde c_i es la concentración del trazador (NaCl), t es el tiempo, D_i el coeficiente de difusión que en este caso tiene un valor de $1.48 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, el cual corresponde a el coeficiente de difusión del NaCl en agua, y el último término u es el vector de velocidad obtenido de la ecuación de Navier-Stokes para flujo laminar.

Posteriormente se incluyó la función del pulso Gaussiano, esto con la finalidad de representar la inyección del trazador en un determinado tiempo, como lo indica la (ec. 22).

$$y(t) = \frac{e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (\text{ec. 22})$$

Donde σ es la desviación estándar en este caso el valor fue de 0.01, t es el tiempo evaluado y t_0 es el tiempo inicial [43].

Simulación para obtener valores de transporte de masa.

Para el cálculo del transporte de masa se utilizó la (ec. 23), la cual resulta útil para calcular la distribución de la concentración sobre el electrodo, bajo condiciones de corriente limite. De la misma forma que en los casos anteriores, se consideran condiciones de frontera, como una concentración a la entrada para un flujo

convectivo, y con paredes aisladas deslizantes, todo ello para asegurar que el valor obtenido será el de la corriente límite.

$$0 = \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) + u \cdot \nabla C_i \quad (\text{ec. 23})$$

Para el transporte de masa en la simulación se consideró el coeficiente de difusión del ferricianuro y ferrocianuro, con un valor de $6.18 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $7.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente, considerando una concentración molar de $450 \text{ mol}/\text{m}^3$. El ion ferricianuro se producirá en el lado anódico, que es donde se lleva a cabo la oxidación.

Una vez simulado se integra la magnitud de flux difusivo sobre el lado seleccionado como ánodo de la geometría y haciendo uso de la (ec. 24), se calcula el valor de corriente límite.

$$I_L = z_i F \int (N_i \cdot n) dA_e \quad (\text{ec. 24})$$

Donde el primer valor de z_i es el número total de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday $96,485 \text{ C}/\text{mol}$ y el último término hace referencia a la integración del flux en el área anódica.

Es importante mencionar el área de cada reactor; Asahi 180 cm^2 , FM-01 64 cm^2 y el reactor multipropósito 139 cm^2 . Esto es de suma importancia debido a que de este parámetro depende en gran medida la cantidad de corriente que puede ser producida por la batería.

2.2 Caracterización experimental.

En este apartado se abordará la segunda etapa de la caracterización de los reactores, ahora de manera física, se obtendrán valores que ayudarán a completar esta parte experimental.

La figura 14 muestra las tres geometrías de canales que fueron evaluados. De izquierda a derecha, se puede ver el reactor Asahi, FM-01 y el reactor multipropósito.

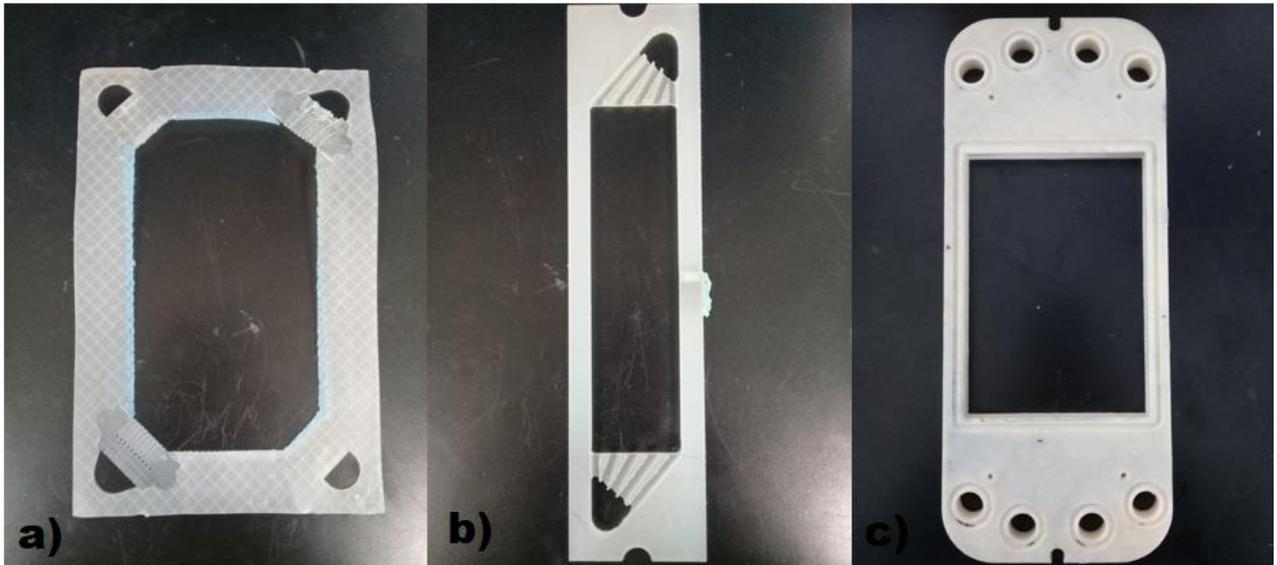


Figura 14 Canales de reactores; a) Asahi, b) FM-01 y c) Reactor multipropósito.

Dinámica de fluidos experimental.

Con una placa de apriete hecha de acrílico, se montó el reactor, para poder visualizar el flujo dentro del canal, inyectando al inicio del reactor 1 ml de azul de metilo. En cada geometría se realizó el mismo procedimiento posteriormente se llevó a cabo la toma del flujo usando una cámara de 13 megapíxeles.



Figura 15 Reactor Asahi, montado para realizar la visualización de flujo.

Caída de presión experimental.

La caída de presión se llevó a cabo con la construcción de un tubo U, el cual se conectó a la salida del reactor, es importante resaltar que la presión de entrada es casi imposible de medir de forma experimental. Debido a nuestra configuración, resulta complicado colocar el tubo U a la entrada del reactor. Por lo que las lecturas tomadas al inicio del reactor son las que venían de la bomba.

La metodología consiste en utilizar un tubo U que se encuentre conectado al reactor, este tubo U será llenado con agua, midiendo la altura inicial (el reactor no debe estar en función), en seguida se activa la bomba para hacer llegar el flujo a la entrada y salida del reactor, sin que llegue a invadir la entrada del tubo U, detenemos la bomba y medimos la altura. Con este diferencial de altura, podemos calcular la presión aplicando la siguiente (ec. 25).

$$P = \rho \cdot g \cdot \Delta h \quad (\text{ec. 25})$$

Consideramos la densidad del agua con valor de 1000 kg/m^3 y la gravedad de 9.81 m/s^2 .

Curvas DTR experimentales.

Como se menciona anteriormente para realizar una curva DTR es necesario disponer de un trazador que pueda medirse a la salida del reactor. Para llevar a cabo esta experimentación fue necesario el uso de un conductímetro (Hanna Instrumente, medidor de sobremesa). La conductividad eléctrica se le define como la capacidad que tiene una sustancia para conducir la corriente eléctrica y las unidades usadas para medir comúnmente son el Siemens/cm (S/cm)

Se operó el reactor empleando agua destilada, y considerando el valor conductivo del agua destilada el cual es de $0.5 \mu\text{S/cm}$, como trazador se utilizó una disolución al 30% volumen/volumen de NaCl en agua destilada, de la cual se tomó 1 ml y con ayuda de una jeringa se inyectó a la entrada del reactor en operación, sin alterar el flujo.

Como lo muestra la Figura 16 y 17, cerca de la salida del reactor ubicamos el sensor del conductímetro, las medidas fueron tomadas con un tiempo estimado de 30-60 segundos, dependiendo la velocidad de prueba.



Figura 16 Montado de reactor para la experimentación en curvas DTR.

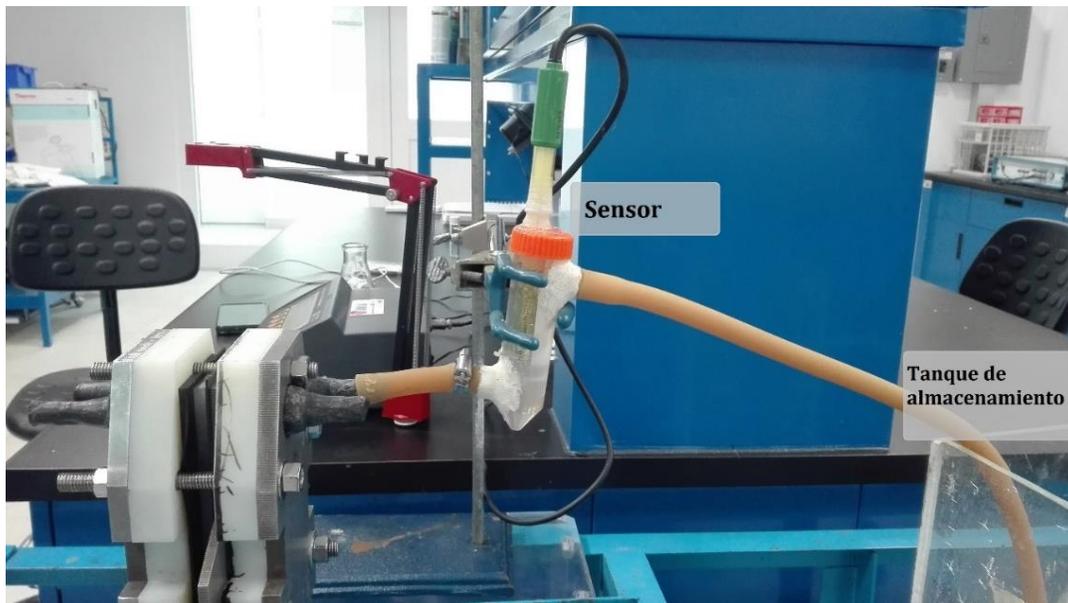


Figura 17 Sensor medidor para curvas DTR.

Debido a que cada reactor tiene diferente volumen, los tiempos en que tarda en salir el trazador varían, por lo que fue necesario hacer un ajuste de datos, para poder

llevar a cabo una comparativa entre las tres geometrías, tal y como se explicó en el capítulo 1.

Transporte de masa.

En la experimentación se utilizó el método Ferrocianuro/Ferricianuro utilizando los siguientes reactivos.

Tabla 4 Sustancias utilizadas para la preparación del electrolito.

Nombre	Fórmula	Peso molecular g/mol
Ferricianuro de potasio.	$K_3[Fe(CN)]_6$	329.25
Ferrocianuro de potasio.	$K_4[Fe(CN)]_6$	422.39
Sulfato de sodio anhidro.	$NaSO_4$	142.04

Las concentraciones utilizadas fueron 0.15 M de Ferricianuro de potasio, .05 M de Ferrocianuro de potasio y 0.5 M de sulfato de sodio anhidro como electrolito soporte.

Para realizar la caracterización del reactor de manera experimental se utilizó el sistema de Ferrocianuro/Ferricianuro, y con el uso de técnicas potenciodinámicas se obtuvieron el valor de corriente límite, para posteriormente obtener el valor de k_m , como lo indica la (ec. 15).

Como cátodo se utilizó acero inoxidable 316 y DSA como ánodo. El sistema fue controlado aplicando un potencial de celda constante, con una fuente de poder, y midiendo la corriente con ayuda de un multímetro como se indica en la figura 18.

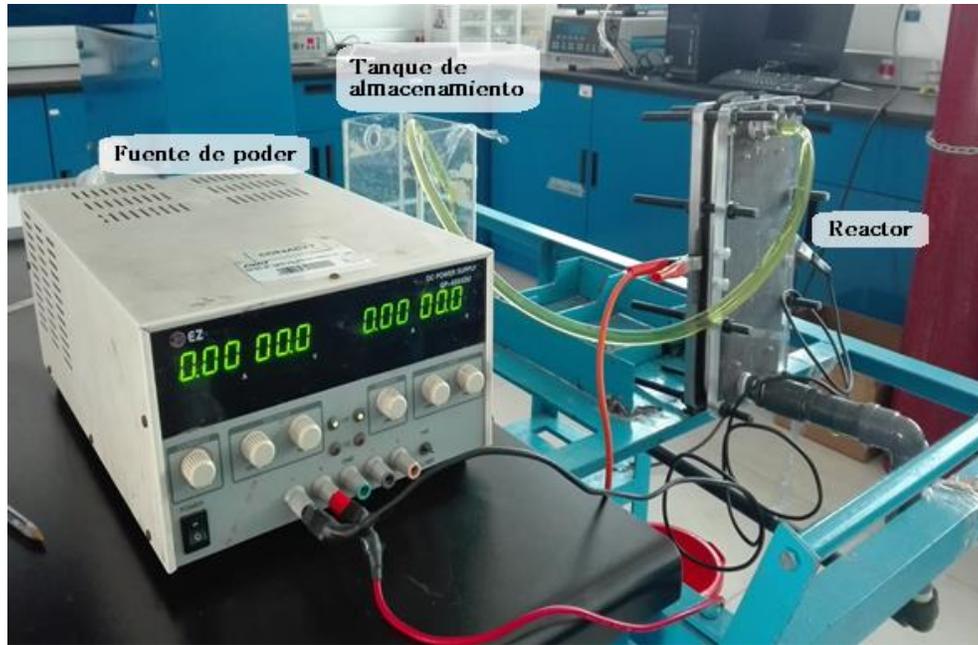


Figura 18 Experimentación para el transporte de masa.

2.3 Caracterización electroquímica y simulación de la carga de la batería.

En esta segunda parte de la experimentación se llevó a cabo la simulación de la carga, la oxidación de V(IV) a V(V) para obtener valores de potenciales de Nernst y estados de carga (SOC).

Simulación del lado anódico utilizando la ecuación de Butler-Volmer

El objetivo a cumplir es conocer la variación del potencial Nernstiano desde el bulk de la disolución hasta la pared del electrodo, donde se está llevando a cabo la reacción de oxidación. Si recordamos la ecuación de Nernst, nos dice que va a depender de las concentraciones. Para conocer el valor de la concentración en el lado anódico se utilizó la ecuación de Butler-Volmer.

La ecuación de Butler-Volmer es una de las más importante dentro de la electroquímica, ya que nos permite comprender la relación corriente-sobrepotencial en los sistemas electroquímicos. Esta ecuación tiene la siguiente forma en la (ec. 26).

$$j = nFK^0 C_O e^{-\frac{\alpha nF}{RT}(E-E_{eq})} - nFK^0 C_R e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E_{eq})} \quad (\text{ec. 26})$$

El primer término hace referencia al lado catódico donde se lleva a cabo la reducción, el segundo término es la oxidación conocido como ánodo.

Donde K^0 es la constante heterogénea de reacción en cm/s y C_R que es la concentración de Vanadio (IV) en la superficie del ánodo expresado en mol/m³.

Si analizamos la ecuación nos podemos dar cuenta que existen tres incógnitas dentro de la ecuación 26, que son dos concentraciones (C_o y C_R) y J . Como se tiene la imposibilidad de conocer la concentración en la superficie del electrodo, algunos autores han propuesto diferentes estrategias para poder dar solución a este problema. Dichas estrategias consisten en el uso de series de potencial para describir la concentración en la superficie [44] de la misma forma se han implementado algoritmos computacionales lo que facilita en ocasiones la solución del problema.

Una de las varias estrategias que se utilizan es la de establecer un enfoque de equilibrio de velocidades en estado estable en la interfase heterogénea no porosa del electrodo [45]. Suponemos que hay un flujo que contiene una especie electroactiva que es expuesta a un electrodo, este es capaz de convertir la especie a una forma oxidada a una velocidad de reacción dada. Ahora en condiciones de estado estacionario [46] (como se resolvió) es posible equiparar el flux de masa de la interfaz a una velocidad de reacción.

Como se sabe en sistemas electroquímicos se conoce que la constante de velocidad heterogénea anódica depende del sobrepotencial que es aplicado en el electrodo. Si nosotros conocemos el coeficiente de transferencia de carga podemos obtener la constante heterogénea en función del sobrepotencial, como lo expresa la (ec. 27).

$$k_a = k^0 e^{\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\eta_{anodo})\right)} \quad (\text{ec. 27})$$

En este caso la relación entre la constante de velocidad heterogénea, que es k_a , con el transporte de masa se le conoce como número de Damkhöler (Da). Los números de Damköhler son números adimensionales utilizados en ingeniería

química para relacionar la escala de tiempo de reacción química (tasa de reacción) con la tasa de fenómenos de transporte que ocurre en un sistema. En este caso se utilizará de primer orden debido a que relacionará la escala de tiempo de reacción con la escala de tiempo de convección, velocidad de flujo volumétrico, a través del reactor para continuo. Esta deducción matemática, se muestra en las (ec. 28) y (ec. 29).

$$C_A^S = C_A^\infty \left(\frac{1}{1+Da} \right) \quad (\text{ec. 28})$$

$$Da = \frac{k_a}{k_m} \quad (\text{ec. 29})$$

Para obtener el valor de k_a basta con conocer el valor de k^0 y el sobrepotencial en la (ec.27).

Finalmente sustituyendo la (ec. 29) en la ecuación de Boutler-Volmer (ec. 26), considerando solamente el lado anódico, tenemos que:

$$j = i_o \left(\frac{1}{1+Da} \right) e^{\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} (\eta_{anodo}) \right)} \quad (\text{ec.30})$$

Donde i_o es la densidad de corriente total, sobre la superficie del ánodo en un reactor electroquímico. La (ec. 30) fue utilizada para llevar a cabo la simulación.

Curva de polarización para el vanadio (IV) a vanadio (V).

Como lo indica la (ec. 30) para poder resolverla, es indispensable conocer el valor de la corriente de intercambio i_o , para ello se realizará un estudio electroquímico aplicando el método de voltamperometría lineal con disco rotatorio, para la obtención del valor de corriente limite.

Las concentraciones utilizadas, así como los reactivos y los electrodos, son los mostrados en la tabla 5.

Tabla 5 Reactivos y electrodos utilizados para la caracterización electroquímica.

Concentraciones en la disolución

VOSO ₄ (Aldrich, Chemistry)	0.1 M
H ₂ SO ₄	2 M
Electrodos utilizados	
Electrodo de trabajo	Carbón Vitreo.
Contraelectrodo	Grafito.
Electrodo de referencia	Ag/AgCl

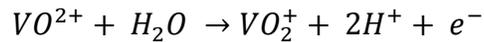
Se preparó una disolución total de 100 ml, con las concentraciones especificadas en la tabla 5, y de esta disolución fue el electrolito utilizado en celda electroquímica de tres electrodos (tabla 5). La celda fue acoplada a un equipo de electrodo de disco rotatorio EG&G PARC Modelo 616, marca PINE, como se muestra la figura 19. El estudio se realizó operando a una velocidad de rotación del electrodo de 1600 rpm y con velocidad de barrido de 10 mV/s.



Figura 19 Celda electroquímica acoplada a un equipo de disco rotatorio.

Ajuste de la geometría con electrodo.

La simulación que se llevó a cabo fue la carga de la batería en el lado anódico, como se ha mencionado antes, oxidando el vanadio (IV) a vanadio (V), tal y como se indica a continuación:



Para llevar a cabo esta simulación primero se le realizó un ajuste a la geometría, colocando una pared sobre el canal de flujo del reactor, esta pared simulo el electrodo, tal y como se muestra en la figura 20, teniendo en cuenta las medidas del electrodo con un grosor de 1 milímetro.

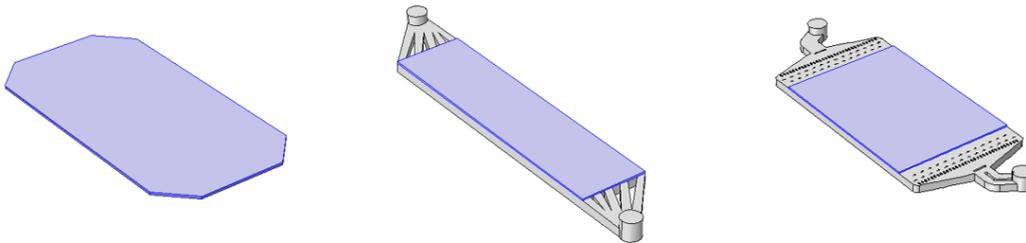


Figura 20 Geometrías de reactores con electrodo.

A partir de aquí se consideraron dos tipos de electrodos, poroso y electrodo plano. Debido a que los electrodos porosos son los que se han estado utilizando en las investigaciones de las baterías, el último es por la configuración de los reactores que se utilizaron.

Electrodo Plano

Como primer paso resolvió la física de dinámica de fluidos en estado estacionario y flujo laminar. Seguido de la solución de transporte de especies diluidas, es aquí donde se determinaron los valores para la (ec. 30) de Butler-Volmer, en el apartado de interfaz acoplada electrodo-electrolito.

Los valores utilizados para fueron los siguientes.

- El sobrepotencial fue de 200 y 300 mV.
- La concentración 1000 mol/m³ para el Vanadio (IV).

- Una concentración de 3000 mol/m³ para los protones de hidrógeno.
- Los valores de km fueron tomados del transporte de masa realizando la metodología previamente descrita en este capítulo.
- Para el valor de k^0 7x10⁻⁸ m/s, el cual fue tomado de la literatura [47], este valor fue sustituido en la (ec. 27) para conocer la constante heterogénea.
- Valor de alfa se consideró como 0.5 [48].

Electrodo Poroso

Muy similar a la solución del electrodo plano, a diferencia para la dinámica de fluido fue utilizada la física de medio libre y poroso, en este, se consideró el factor de permeabilidad del electrodo (porosidad) ϵ_p con un valor de 0.86 [49].

Para la concentración y sobrepotencial se consideraron los mismos valores que en el electrodo plano.

Potencial de Nernst

El potencial de Nernst es el valor de voltaje de una reacción a determinadas parámetros de operación como lo son: concentración de productos y reactivos y temperatura.

Este potencial se obtendrá al realizar las simulaciones de utilizando la física de Transporte de especies diluidas de los reactivos y productos obtenidos para la reacción anódica de una RFB de vanadio, con una concentración de 1 M para el vanadio (IV) y 3 M para el ácido sulfúrico. Para la obtención de este potencial se tomará la zona céntrica de las geometrías analizadas en donde se realizará un análisis de línea de corte 3D, iniciando en la pared del canal hasta la parte final del electrodo, esto es debido para realizar una estandarización de los resultados obtenidos. Los resultados de concentraciones tomado de la zona céntrica de la geometría, serán sustituidos como lo muestra la (ec. 31).

$$E_{anodico} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{VO^{2+}}}{c_{VO_2^+} c_{H^+}^2} \right) \quad (\text{ec. 31})$$

Estado de Carga (SOC)

El estado de carga se obtuvo de la simulación en el lado anódico como se describió anteriormente en la sección de metodología, fue trazado un gráfico con base en la (ec. 32).

$$SOC = \frac{1 - C_{VO_2^{+}}^{final}}{C_{VO_2^{+}}^{inicial} + C_{VO_2^{+}}} = \frac{Voltaje\ obtenido}{Voltaje\ teórico} \times 100 \quad (ec. 32)$$

Las unidades del flujo obtenido y el flujo total entrante están en mol/m³, por lo que el estado de carga es un valor porcentual. Cabe recalcar que para la obtención de este valor se utilizó el voltaje teórico de 1 V (voltaje teórico de la reacción de oxidación a analizar), es por esto que el valor del potencial de Nernst obtenido en el paso anterior, multiplicado por 100 será el valor del estado de carga.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo, al igual que el anterior, se dividirá en dos partes. En la primera se mostrarán los resultados, haciendo la comparación entre la simulación y lo experimental. La segunda parte serán los resultados de la curva de Tafel y la simulación del lado anódico de la batería redox, así como el estado de carga (SOC).

3.1 Dinámica de fluidos, comparación entre la simulación y lo experimental.

Se muestran los resultados de la dinámica de fluidos en la Figura 21 (simulación), estos están acomodados por números de Reynolds, empezando por 330, 500, 660 y 824 Re, de manera descendente. La barra de colores a la derecha es el rango de la velocidad a la que se mostraran las geometrías, este va de 0 a 0.2 m/s. Se propuso esta igualdad para poder realizar una comparación dentro de un mismo rango de velocidad a diferentes Re.

Empezando por el reactor Asahi; se observan zonas de baja velocidad, en los extremos inferior y superior, de la misma forma es notorio que desde la entrada hasta la salida, hay un flujo que entra y sale directamente y a medida que aumenta el número de Re, se hace más notorio las zonas de velocidad baja, por lo que podemos deducir que muy probablemente hay un estancamiento o recirculación.

Siguiendo con el orden las imágenes, se presenta el reactor FM-01 donde es posible ver una distribución uniforme a lo largo del canal, sin embargo, conforme se incrementa la velocidad, es muy notorio que el flujo toma canales preferentes, estos son los canales que se encuentran a las orillas.

Por último, está el reactor multipropósito, debido a que este reactor cuenta con distribuidores de flujo al inicio, es muy posible que el flujo tenga canales preferentes. Inicialmente a 330 Re es notoria una distribución de flujo eficiente, a medida que se aumenta la velocidad, se revelan los caminos preferentes que puede tener el líquido dentro del reactor, tal y como se muestra en la Figura 21 d). Aquí los canales preferentes son los externos, muy similar al comportamiento del FM.01 a altas

velocidades, con la diferencia que en la geometría nueva este efecto hace que el flujo desemboque en una recirculación, justo en el centro del reactor.

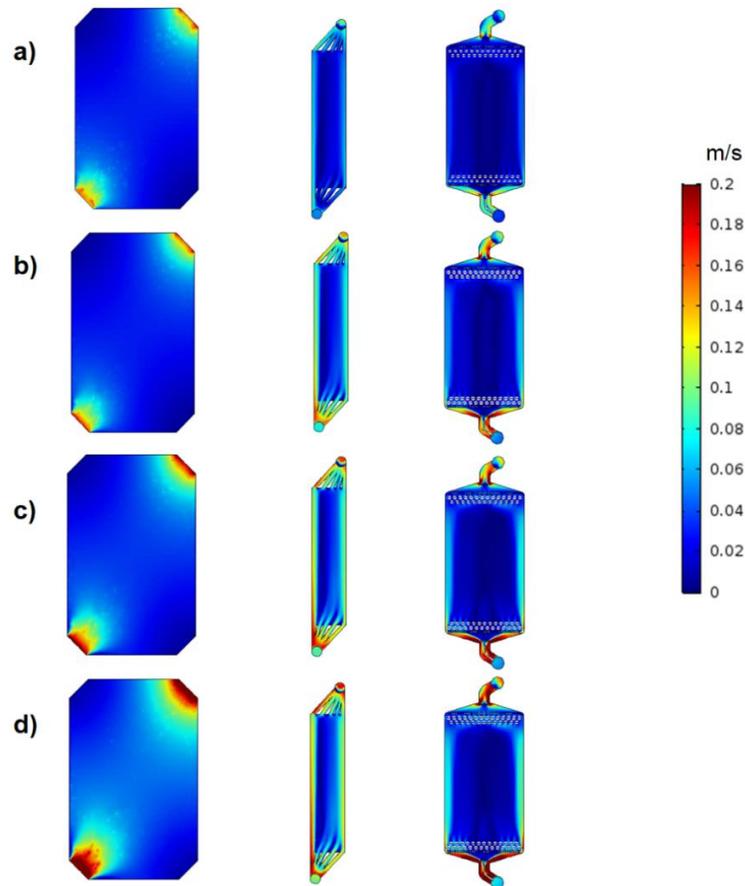


Figura 21 Dinámica de fluidos a diferentes números de Reynolds; a) 330 Re, b) 500 Re, c) 660 Re y d) 825 Re.

A continuación, se presentan los resultados experimentales que se obtuvieron de la dinámica de fluidos. La figura 22 Inicia con el reactor Asahi; Los resultados experimentales corroboraron los resultados en la simulación de manera cualitativa, es notorio que a la entrada del flujo este no se distribuye uniformemente en el área del electrodo, mientras avanza el flujo las partes superior e inferior van siendo ocupadas, tal y como se supuso en la simulación, estas zonas presentan una recirculación, haciendo que sea este el último en salir.



Figura 22 Dinámica de Flujo experimental para el reactor Asahi.

Siguiendo el orden, la figura 23 muestra los resultados del reactor FM-01. Inicialmente a la entrada del flujo es visible la distribución, uniforme, tal y como se nota en la simulación, conforme avanzan las imágenes se aprecia un porcentaje del flujo llegando antes a la salida. La presencia de una ligera recirculación dentro del canal es visible en las imágenes 4 y 5 (de izquierda a derecha), conforme avanza el flujo esta desaparece, volviéndose un flujo uniforme.

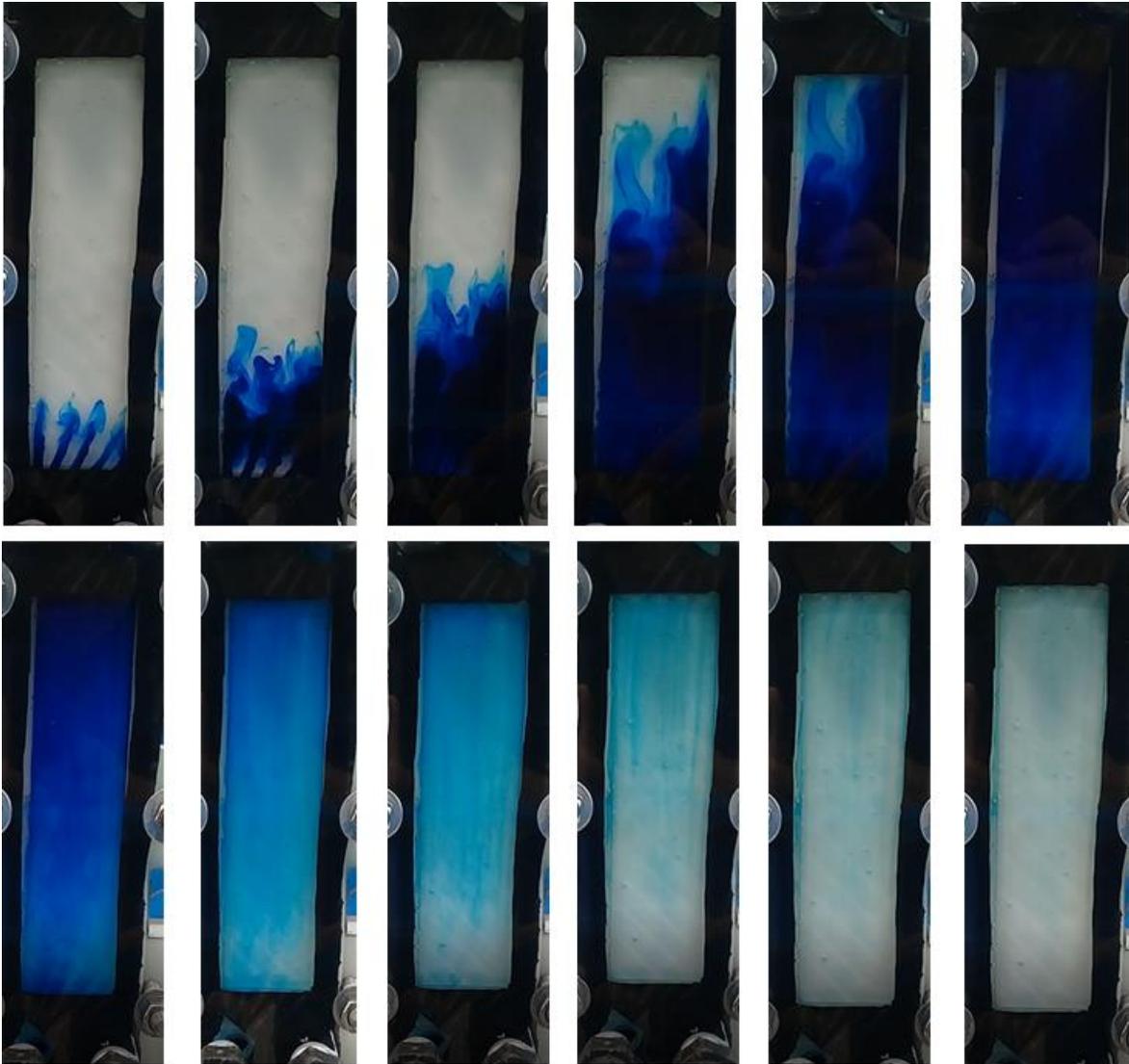


Figura 23 Dinámica de Flujo para el reactor FM-01

Finalmente en la figura 24 se puede observar que en los primeros segundos en que avanza el flujo dentro del reactor multipropósito, se ve el comportamiento previsto en la simulación, existen canales preferenciales, los cuales están ubicados a las orillas de la geometría, en los próximos segundos, es notorio que este flujo sale antes del reactor, en una RFB esto podría generar que esa fracción de flujo no tenga suficiente tiempo de contacto con la superficie ocasionando que no se lleve a cabo una reacción. Conforme avanzan las imágenes es posible la observación de la recirculación (antes mencionada) en el centro del reactor.



Figura 24 Dinámica de Flujo para el reactor multipropósito.

Curvas de distribución de tiempo de residencia (DTR), comparación entre la simulación y lo experimental.

Para las curvas de DTR se realizó una normalización por volumen de cada reactor para facilitar su comparación. Como ya se ha mencionado antes, el tiempo

adimensional θ que se encuentra en la ordenada de las abscisas indica el tiempo de residencia que debe tener un reactor, siendo este el valor ideal, el número 1. Si el valor del pico se encuentra desplazado hacia la izquierda, significa que el flujo sale antes de lo previsto y que se presentan zonas de altas velocidades que hacen que el fluido evacue antes el reactor, por otra parte, si el valor del pico se encuentra desplazado hacia la derecha, significa que el flujo sale antes del tiempo de residencia ideal por lo que se presentan zonas de bajas velocidades que hacen que el fluido evacue después el reactor.

En la Figura 25 se muestran los resultados obtenidos para las DTR del reactor Asahi, se puede notar que, en este reactor, los valores de pico de tiempo de residencia se encuentran ligeramente desplazados hacia la izquierda, empleando los cuatro diferentes números de Reynolds propuestos, es fácil deducir que este flujo está saliendo antes del tiempo de residencia ideal y que presenta una tendencia de menor tiempo de residencia al incrementarse el número de Re utilizado. Algo que se podría hacer para mejorar este comportamiento, es trabajar a números de Re menores, o colocar algún distribuidor de flujo dentro del reactor como lo son un mallado.

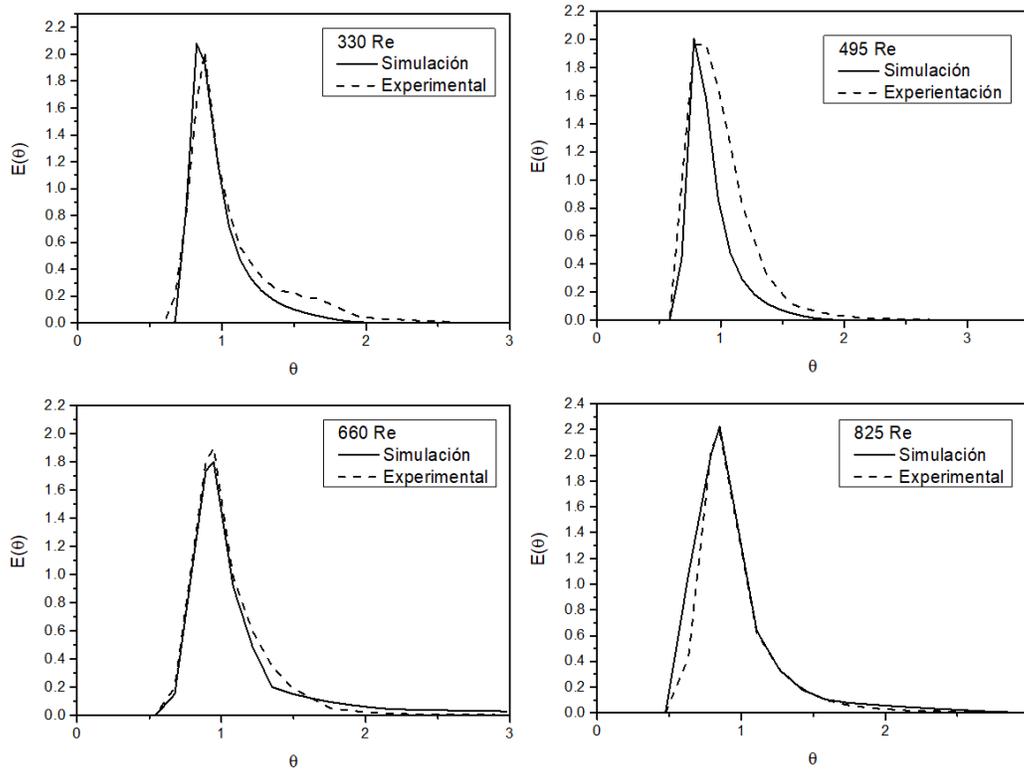


Figura 25 Resultados de las curvas distribución de tiempos residencia para el reactor Asahi.

Posteriormente en la figura 26 se observan los resultados para el reactor FM-01, en donde se muestra que a velocidades de 330 Re se presenta un coleo del reactor, y el pico máximo de la curva de residencia se encuentra muy alejado del tiempo de residencia ideal. Este fenómeno de coleo; se debe a que una fracción de flujo presenta una baja velocidad con respecto al resto del fluido. Esto puede ser explicado con los resultados de visualización de la dinámica de fluidos, en la que existe una ligera recirculación en el centro del reactor, lo que haría que ese flujo recirculante salga después del resto.

Se puede observar que conforme se va aumentando la velocidad ese fenómeno de coleo va disminuyendo, y que la tendencia del pico de la curva de residencia va desplazándose hacia el valor ideal, por lo que se sugiere trabajar con este reactor a altos números de Re.

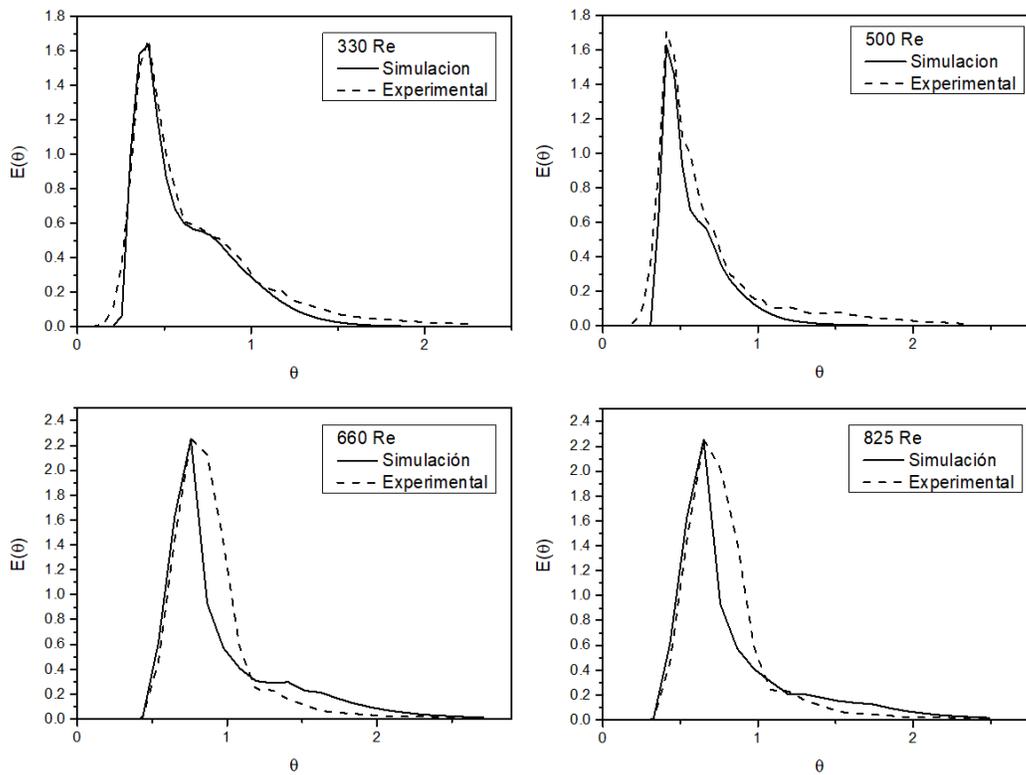


Figura 26 Resultados de las curvas distribución de tiempos de residencia para el reactor FM-01

La figura 27 muestra los resultados de DTR del reactor multipropósito, su comportamiento es muy similar al del reactor FM-01, mostrando el fenómeno de coleo del reactor, al igual que en el reactor FM-01, esto se debe a una recirculación presente en el centro del reactor que puede ser visualizada en la dinámica de fluidos, por otra parte, para este tipo de reactor la tendencia al incrementar el valor del número de Re se presenta una ligera mejora en la disminución del coleo, sin embargo, el pico máximo del tiempo de residencia se ve desplazado hacia la izquierda reduciendo el tiempo de residencia del reactor.

Cabe mencionar que el reactor multipropósito, no fue diseñado para su aplicación en baterías, por lo que el desempeño de este reactor puede verse afectado por causas de su diseño.

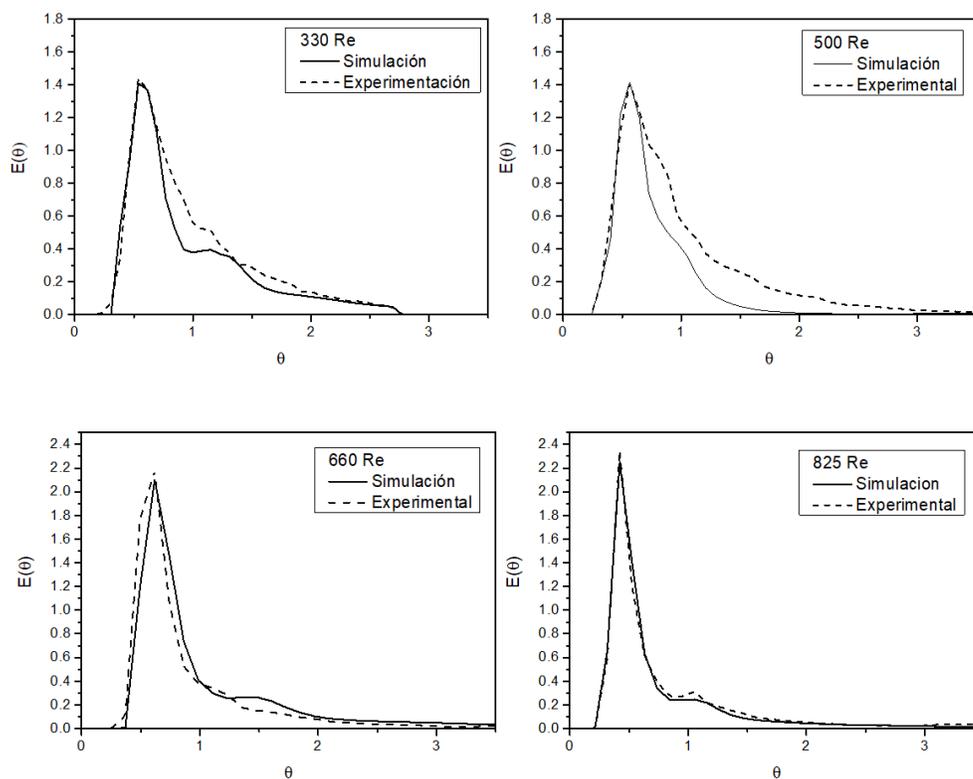


Figura 27 Resultados de las curvas distribución de tiempos de residencia el reactor multipropósito

En general los tres reactores presentaron desviaciones en su tiempo de residencia ideal, siendo el principal inconveniente, el desplazamiento hacia la izquierda del pico máximo de la curva de tiempo residencia, este hecho impactará en la distribución de especies, debido a que algunas especies salen antes del tiempo de residencia ideal y otras después de este tiempo, la tendencia de este desplazamiento es liderada por el reactor multipropósito el cual presenta el máximo desplazamiento, además de presentar un fenómeno de coleo, seguido se encuentra el reactor FM-01 que aunque este reactor presenta el fenómeno de coleo, al incrementar el número de Re, este desaparece y finalmente el reactor Asahi, este tipo de reactor presenta una menor desviación en comparación con los otros reactores, sin embargo es necesario realizar pruebas de caídas de presión para demostrar su desempeño en sistemas energéticos.

Caída de Presión, comparación entre la simulación y lo experimental.

En las RFB es de suma importancia verificar la caída de presión, debido a que las baterías usan bombas para la alimentación del flujo, una caída de presión

representa la disminución de la velocidad del flujo dentro del reactor, lo que se ve reflejado en la necesidad de aumentar la potencia de la bomba para mantener la velocidad del fluido.

Actualmente como se ha mencionado en los capítulos previos, las geometrías más utilizadas para la distribución del flujo en las RFB, son las provenientes de las celdas de combustible de hidrógeno, principalmente las geometrías de serpentín e Interdigitado [50]. Sin embargo, estas geometrías presentan el principal inconveniente de que fueron diseñadas para el empleo de gases, en donde se requieren bombas de baja potencia para la distribución del flujo y la extracción de los ligeros condensados producidos en la celda, sin embargo, al introducir líquidos con una concentración molar importante, se presentan caídas de presión muy elevadas, lo que hace ineficiente a estos sistemas, debido a la necesidad de emplear bombas de una mayor potencia. La Figura 28 muestra los diferentes valores de caída de presión de las geometrías de serpentín e interdigitado evaluadas para su aplicación en RFB [31] a diferentes números de Re , además de los valores de las caídas de presión de las tres geometrías de reactores electroquímicos evaluadas y simuladas para su aplicación en RFB. La tendencia a seguir para todas las geometrías es que, al incrementar el número de Reynolds, aumenta la caída de presión. Si comparamos los valores obtenidos a 330 Re , podemos ver que el reactor Asahi tiene una caída de presión de 135 Pa, el reactor FM-01 25 Pa y el reactor multipropósito 50 Pa, y al compararlos con los valores de las geometrías de serpentín e Interdigitado podemos observar que al mismo valor de número de Re presentan una caída de presión alrededor de 400 y 420 Pa respectivamente, es notorio que los reactores cuentan con una ventaja sobre las geometrías tradicionalmente utilizadas para las baterías y que el empleo de los reactores electroquímicos es conveniente energéticamente en comparación que las geometrías de baterías de flujo tradicionales.

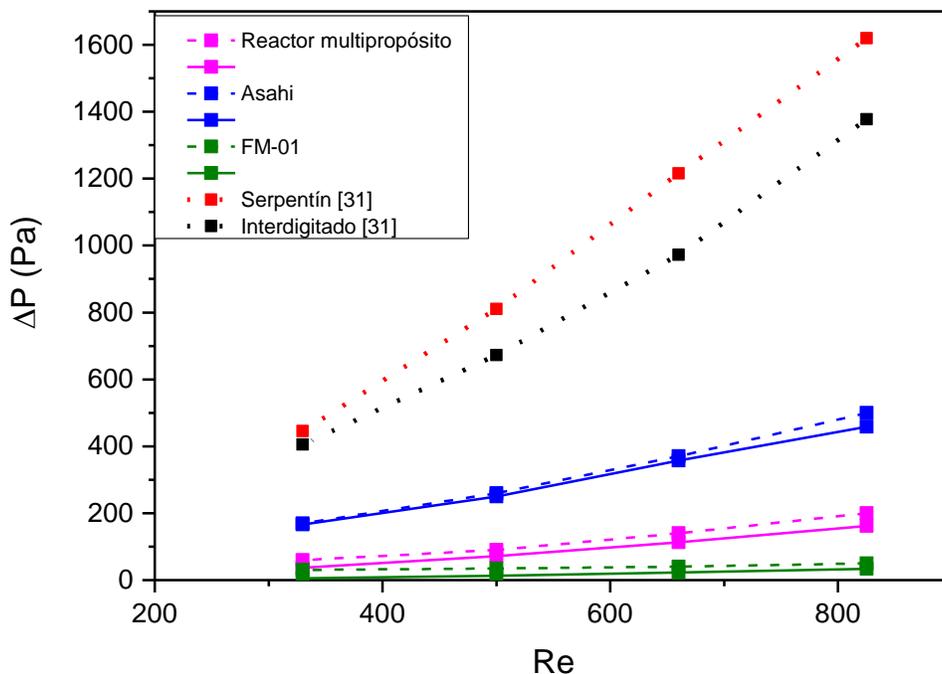


Figura 28 Comparación de la caída de presión para las tres geometrías. La línea intermitente corresponde a los valores experimentales, la línea llena corresponde a los teóricos obtenidos con el simulador y la línea punteada a los datos obtenidos por la literatura.

Transporte de masa, caracterización teórica y experimental

Es importante tener un transporte de masa elevado y uniforme de la especie electroactiva entre la superficie del electrodo y el electrolito, lo cual sirve como un indicativo que permite evaluar el rendimiento máximo de un reactor, según su configuración, sin involucrar los efectos cinéticos

Para métodos prácticos se graficó el número de Sherwood el cual es un número adimensional utilizado en transferencia de masa. Representa el cociente entre la transferencia de masa por convección y difusión, utilizando la ec. 34. contra el número de Reynolds.

$$Sh = \frac{km}{D/L} \quad (\text{ec. 34})$$

Donde k_m es el transporte de masa [m/s], sustituyendo los valores obtenidos en la experimentación y simulación, D es el valor difusivo [m^2/s] de la especie electroactiva, finalmente L es la longitud [m] del caudal en cada geometría, siendo

estos valores para el Asahi 0.19 m, reactor FM-01 0.16 m y para el reactor multipropósito 0.13 m.

En la Figura 29 se presentan los resultados de los transportes de masa, como se puede observar para el reactor FM-01 se obtuvieron valores de 40 en la escala de Sherwood aproximadamente, en donde al incrementar el número de Re se presenta un ligero incremento, en cambio el reactor Asahi presento un valor de 13 a 330 Re, hasta llegar a un valor alrededor de 25 al aplicar 825 Re. Finalmente se observa en el reactor multipropósito, mostró valores inferiores a 5 Sh cuando se operaba en valores de 330 Re, posteriormente se incrementó hasta alcanzar 13 Sh, al operar a 825 Re. Es importante señalar que la tendencia es que al incrementar la velocidad (número de Re) se presentara un mayor transporte de masa.

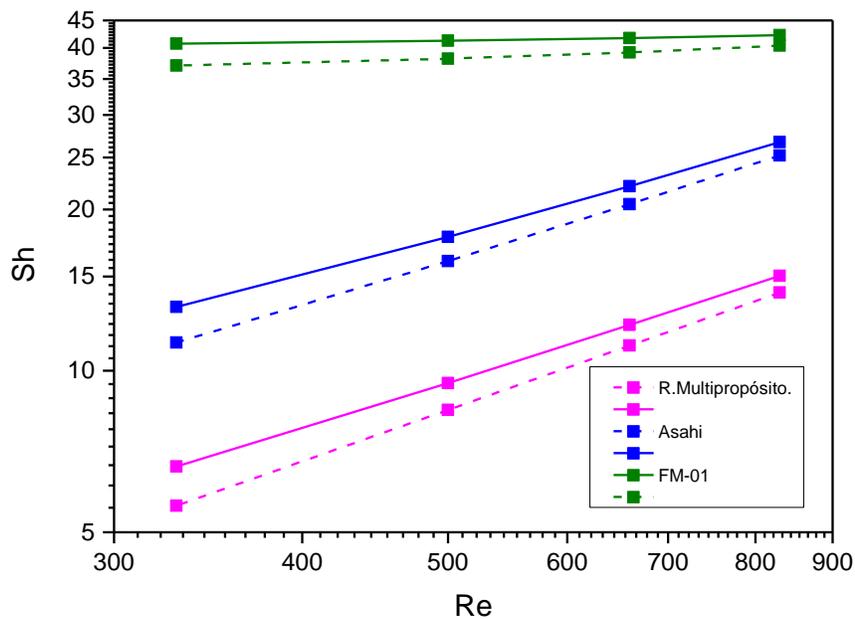


Figura 29 Comparación de resultados de los tres reactores para el transporte de masa, la línea punteada corresponde a los valores experimentales y la línea llena a los teóricos obtenidos con el simulador.

3.2 Resultados de la simulación, en el lado anódico de la batería.

Resultados curva de Tafel.

Con los resultados obtenidos de la voltamperometría lineal utilizando la metodología previamente mencionada, se construyó una curva de Tafel, en donde se presentan las corrientes de oxidación y reducción obtenidas contra un sobrepotencial aplicado (líneas rojas), en esta curva se trazaron dos líneas diagonales (líneas negras), en el lado anódico como en el lado catódico, estas se prolongaron hasta llegar a una intersección (donde el sobrepotencial es 0), como lo indica la Figura 30, de la intersección de estas dos líneas se obtuvo el valor de corriente de intercambio (i_0), $1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$.

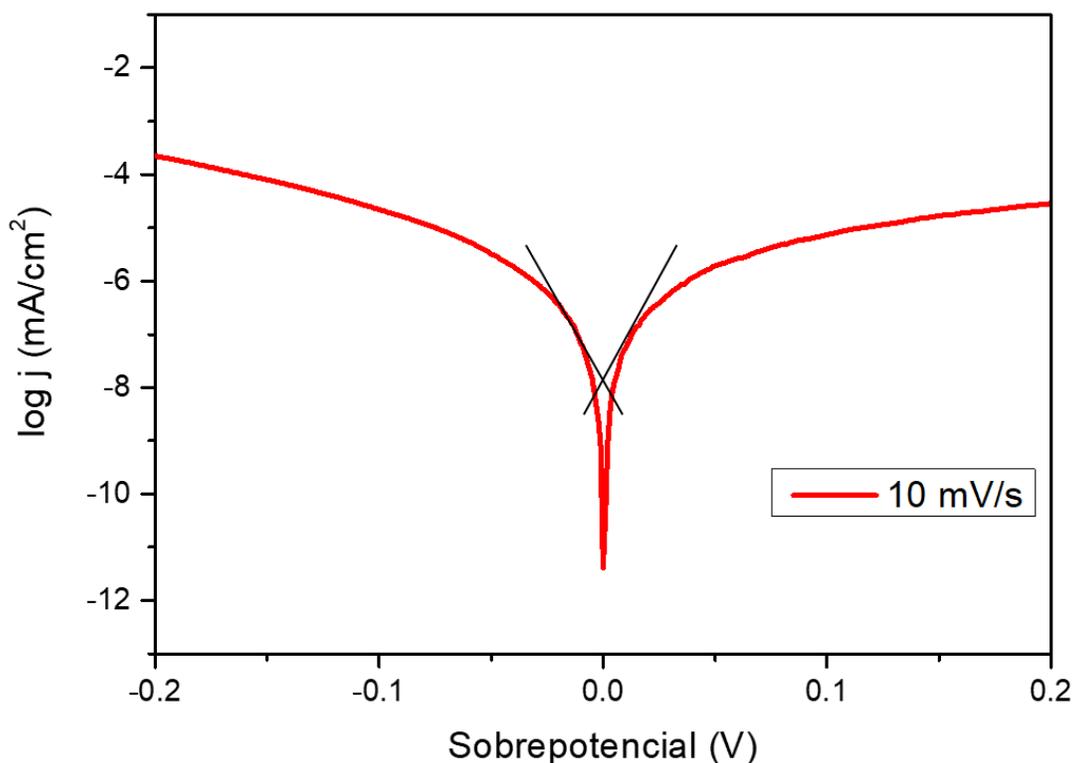


Figura 30 Curva de Tafel, corriente límite de la oxidación de Vanadio (IV) al 0.1 M disueltos en 2 M de H_2SO_4 , usando los electrodos mencionados en la tabla 5.

En la curva de Tafel se presenta un sistema reversible. Debido a que se utilizó para realizar las mediciones, un electrodo de trabajo compuesto únicamente por carbón vítreo, esto quiere decir libre de electrocatalizadores que pudieran acelerar la reacción en la disolución analizada, este comportamiento libre de electrocatalizadores fue reportado en el trabajo de Skyllas kazacos [14] al utilizar electrodos de grafito.

Potencial de Nernst.

El potencial anódico teórico para una batería de flujo Redox para el par de V^{+4}/V^{+5} es de 1 V, por lo que al realizar la simulación de la descarga de la batería es recomendable que se inicie de este valor. Este potencial inicial tendrá un valor de 1 V siempre y cuando exista una buena distribución de las concentraciones en las geometrías analizadas, esto es dependiente de la ecuación de Nernst, (ec. 32), empleada en la simulación, y del espesor del electrodo o canal que se empleará para la evaluación de los reactores electroquímicos.

Como puede observarse en la Figura 31 a) se muestra el comportamiento del potencial de Nernst a lo ancho del reactor, aplicando diferentes números de Reynold en el reactor Asahi implementando un electrodo poroso y un electrodo plano respectivamente. Para el electrodo plano se presenta un decremento gradual del potencial de Nernst desde 1 V hasta 0.98 V hasta llegar a la zona límite del electrodo, posteriormente en el interior del electrodo se presenta una caída de potencial de 0.98 hasta 0.85 V esto se debe a que los reactivos se encuentran en una mayor concentración en el bulk de la disolución presente en el canal y existe una menor concentración en el área del electrodo; para el electrodo poroso se presenta el mismo caso en la zona del canal obteniendo valores iguales en las caídas de potencial hasta el límite del electrodo, sin embargo, pasando al interior del electrodo se presenta una caída considerable del potencial de Nernst desde 0.98 hasta 0.80 V, esto es debido a que en el electrodo poroso se presenta una menor distribución de la concentración en comparación con el electrodo plano. Para las figuras 31 b) y C) se presenta una disminución en el potencial inicial de Nernst,

empezando en 0.66 V en ambos casos, está pérdida de potencial se atribuye principalmente a que, en estos reactores, la conversión total de especies se daría en dos o más pasos, en comparación del reactor Asahi. Por otra parte, al realizar el análisis del espesor del reactor, se observan ligeras variaciones del potencial, las cuales son despreciables en comparación con el reactor Asahi.

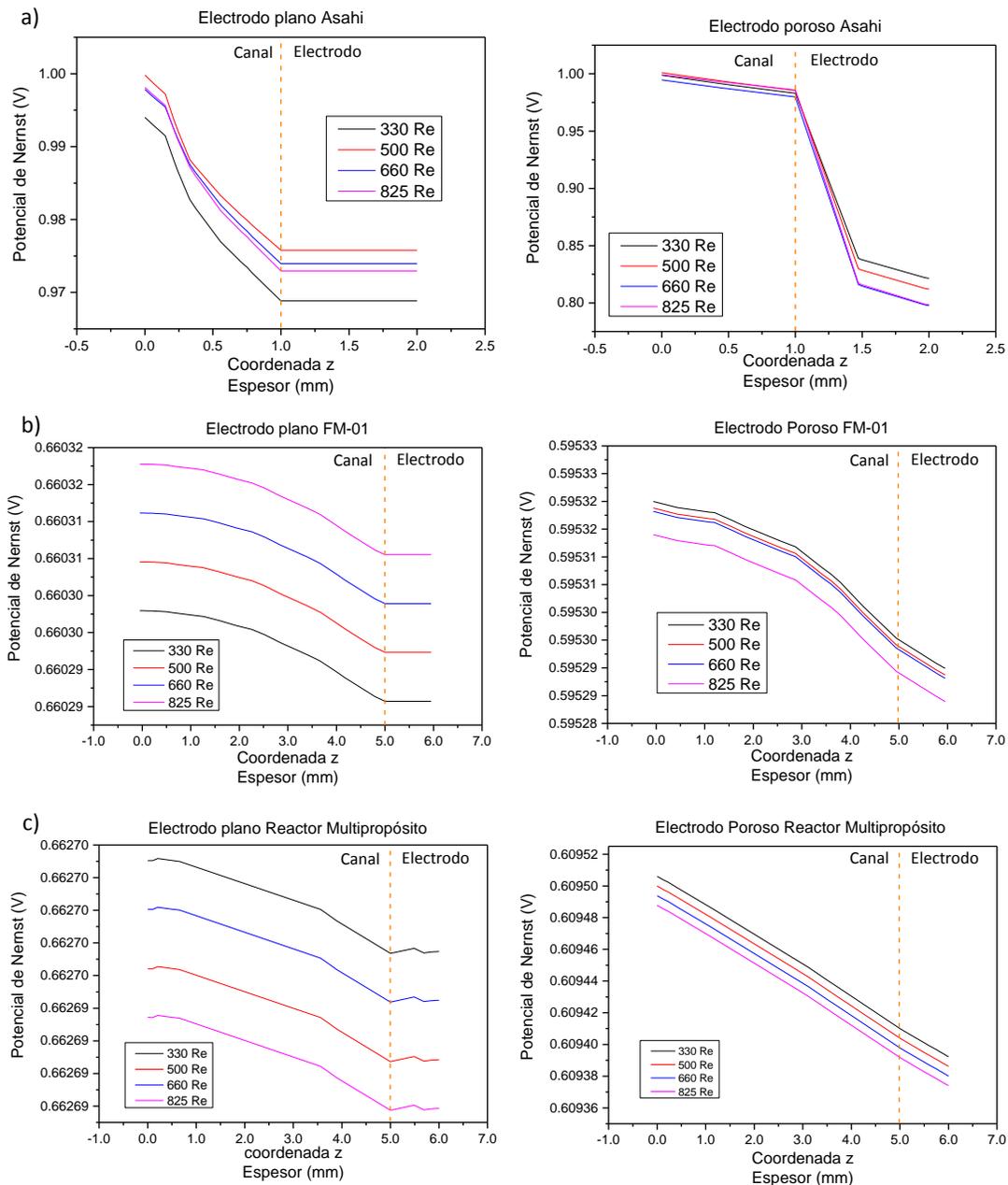


Figura 31 Resultados de potencial para las tres geometrías, a) Reactor Asahi, b) Reactor FM-01 y c) Reactor multipropósito

Al realizar la comparación de los tres reactores que fueron evaluados en la escritura de este documento se obtuvo que el reactor Asahi presentó el mayor potencial de Nernst con un valor de 1 V en comparación con los reactores FM-01 y el reactor multipropósito, esto se puede atribuir a que este primero presenta una mejor distribución de la concentración en la zona evaluada, por otra parte, es el que presenta una mayor caída de voltaje al analizar el ancho del reactor.

Estado de carga (SOC)

Como se mencionó en el capítulo 1, el estado de carga de una batería indica la capacidad de almacenamiento de energía de una batería que tiene en el momento de estar cargada.

El valor del estado de carga fue tomado en valores porcentuales, y graficado, considerando el mismo punto de partida que el potencial Nernstiano como se describió en la metodología. La figura 32 a), indica el valor del SOC, para el reactor Asahi, en electrodo plano y electrodo poroso, indicando un valor del 99%, lo que significa que la batería fue en su totalidad cargada. Algunos resultados de baterías cargadas al 99% registradas en la literatura están reportados, tal es el ejemplo de Hirokazu Ishitobi, et al. [49], quienes como electrodo colector de corriente en el cátodo utilizaron papel de carbón activado.

Las siguientes figuras 32 b) y c), corresponden a los resultados del reactor FM-01 y el reactor multipropósito. Aquí, podemos ver que en el electrodo plano se tiene un valor del 66%, en ambos casos, lo cual indica que la batería obtuvo ese porcentaje de carga. Mientras que el electrodo poroso presenta un valor de 59 % para el reactor FM-01, y un 60 % en la geometría nueva, lo cual tampoco se encuentra alejado de la realidad, un estudio realizado por Aaron D.S. et al. [51]., en el año 2012, indica que alcanzaron un estado de carga del 60% en una batería utilizando electrodos de papel carbón no permeable

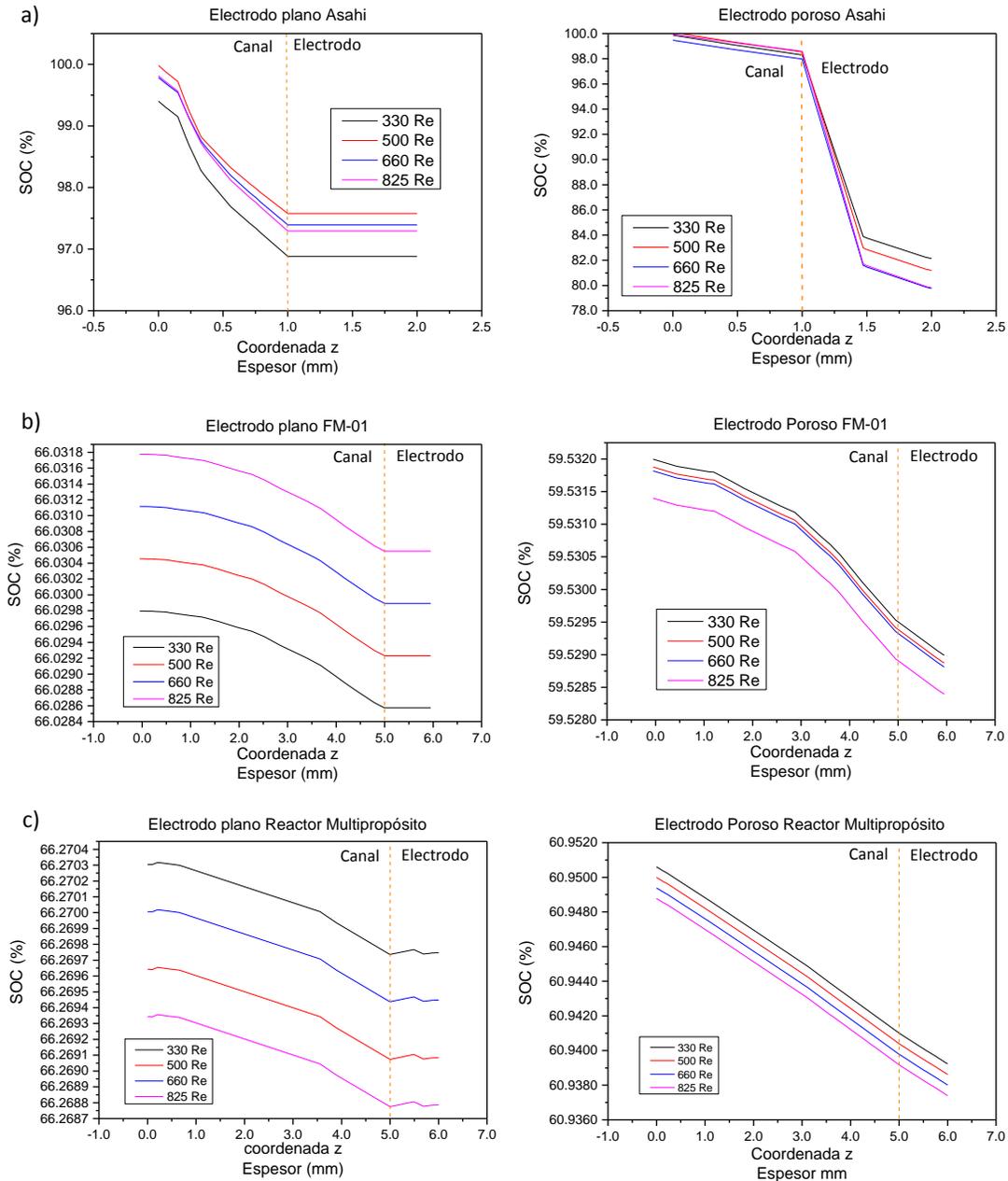


Figura 32 Resultado del estado de carga (SOC); a) Reactor Asahi, b) FM-01 y c) Reactor multipropósito.

Con el desarrollo de estos resultados queda demostrado que es posible obtener valores de potencial de Nernst y estados de carga comparables con las geometrías tradicionalmente utilizadas. Esto queda demostrado ya que el reactor Asahi presentó un potencial alrededor de 1 V y un SOC de 99% equiparables en el empleo de tecnologías de baterías de flujo redox. Por otra parte, los reactores FM-01 y el reactor multipropósito pudieran ser utilizados en aplicaciones de RFB, sin

embargo, presentarían una deficiencia energética de alrededor de un 35% en comparación a los dispositivos actuales. Se debe de tener presente que para la obtención del potencial de Nernst y del SOC fueron evaluados solamente el punto central de las geometrías, se recomienda en futuros estudios considerar otras zonas dentro del campo de flujo.

Para mejorar el rendimiento de estos reactores en aplicaciones energéticas de carga/descarga es necesario un distribuidor de flujo más eficiente a los utilizados hasta la escritura de este documento. Por otra parte, es importante mencionar que el número de Reynolds no afecta el potencial de Nernst en los reactores electroquímicos evaluados, por lo tanto, no sería conveniente el aumento de la velocidad.

4. CONCLUSIONES

- Mediante el empleo de las curvas DTR y dinámica de fluido (experimental y simulado) se concluyó que el reactor con mejor tiempo de residencia fue para el reactor Asahi, presentando una menor desviación en comparación con los otros reactores, además de no tener presencia del fenómeno de coleo.
- El reactor FM-01 es la geometría que presenta una menor caída de presión 25 Pa, en comparación con los reactores Asahi (125 Pa) y el reactor multipropósito (50 Pa) obtenido a partir de las pruebas de simulación y verificarlas con las pruebas experimentales.
- Las pruebas de transporte de masa ejemplifican que el reactor FM-01 presento el mejor desempeño en esta cualidad del reactor al obtener valores máximos de Sh de 41, en comparación con el reactor Asahi (25) y del reactor multipropósito
- El reactor Asahi presentó un mayor potencial de Nernst con un valor de 1 V en comparación con los 0.6 V de los reactores FM-01 y multipropósito, esto es debido a que este primero presenta una mejor distribución, sin embargo, es el que presenta una mayor caída de voltaje al analizar el ancho del reactor.
- De la evaluación del estado de carga es notorio que el reactor Asahi obtuvo un mayor SOC, a comparación del reactor FM-01 y el reactor multipropósito, presentando un estado de carga del 99% en ambos casos de electrodo, en cambio estos dos últimos (FM-01 y el reactor multipropósito), presentaron valores poco arriba del 65% en el electrodo plano y alrededor del 60% en el electrodo poroso.
- Al realizar las evaluaciones de los reactores electroquímicos en cuanto a caída de presión, potenciales de Nernst anódicos y SOC permitió demostrar que se disminuye la caída de presión en comparación con las geometrías tradicionalmente utilizadas, además de la obtención de potenciales de 1 V y un estado de carga del 100% equiparables con las VRB tradicionales. Por lo que la hipótesis de la tesis queda aceptada.

5. PERSPECTIVAS

- Evaluar otro punto de comparación en las geometrías de los reactores, para la obtención de diferentes valores de potencial de Nernst y SOC
- Realizar el modelado y evaluación del transporte de las especies diluidas para el lado catódico de la batería de flujo redox.
- Obtención del potencial de Nernst para el lado catódico dependiente de las concentraciones obtenidas
- Realizar la simulación de la carga/descarga de la batería de flujo redox.
- Realizar de manera experimental la carga/descarga utilizando el par redox de vanadio para el reactor Asahi
- Proponer una nueva geometría de reactor electroquímico especializada para su uso en baterías de flujo redox
- Proponer nuevos pares redox para demostrar el desempeño energético del nuevo reactor propuesto.

6. REFERENCIAS

- [1] P. Alotto, M. Guarnieri, y F. Moro, “Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, pp. 325–335, ene. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.08.001.
- [2] J. Kondoh *et al.*, “Electrical energy storage systems for energy networks”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 41, núm. 17, pp. 1863–1874, nov. 2000, doi: 10.1016/S0196-8904(00)00028-5.
- [3] “EUR-Lex - 52011PC0811 - EN - EUR-Lex”. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX%3A52011PC0811> (consultado nov. 12, 2019).
- [4] B. P. Roberts y C. Sandberg, “The Role of Energy Storage in Development of Smart Grids”, *Proc. IEEE*, vol. 99, núm. 6, pp. 1139–1144, jun. 2011, doi: 10.1109/JPROC.2011.2116752.
- [5] L. Ren, Y. Tang, J. Shi, J. Dou, S. Zhou, y T. Jin, “Techno-economic evaluation of hybrid energy storage technologies for a solar–wind generation system”, *Phys. C Supercond.*, vol. 484, pp. 272–275, ene. 2013, doi: 10.1016/j.physc.2012.02.048.
- [6] “China apuesta por las baterías de flujo redox de vanadio para almacenar grandes cantidades de energía renovable • SMARTGRIDSINFO”, *SMARTGRIDSINFO*, ene. 17, 2019. <https://www.smartgridsinfo.es/2019/01/17/china-apuesta-baterias-flujo-redox-vanadio-almacenar-grandes-cantidades-energia-renovable> (consultado dic. 11, 2019).
- [7] J. K. Kaldellis, D. Zafirakis, y K. Kavadias, “Techno-economic comparison of energy storage systems for island autonomous electrical networks”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, núm. 2, pp. 378–392, feb. 2009, doi: 10.1016/j.rser.2007.11.002.
- [8] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. El Rhafiki, y Y. Zeraouli, “Energy storage: Applications and challenges”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, pp. 59–80, ene. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2013.08.015.
- [9] C.-J. Yang y R. B. Jackson, “Opportunities and barriers to pumped-hydro energy storage in the United States”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, núm. 1, pp. 839–844, ene. 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.09.020.
- [10] J. P. Deane, B. P. Ó Gallachóir, y E. J. McKeogh, “Techno-economic review of existing and new pumped hydro energy storage plant”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, núm. 4, pp. 1293–1302, may 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.11.015.
- [11] F. Crotagino, K.-U. Mohmeyer, y D. R. Scharf, “Huntorf CAES: More than 20 Years of Successful Operation”, p. 7, 2001.

- [12] E. Oró, A. Gil, A. de Gracia, D. Boer, y L. F. Cabeza, “Comparative life cycle assessment of thermal energy storage systems for solar power plants”, *Renew. Energy*, vol. 44, pp. 166–173, ago. 2012, doi: 10.1016/j.renene.2012.01.008.
- [13] A. M. Wolsky, “The status and prospects for flywheels and SMES that incorporate HTS”, *Phys. C Supercond.*, vol. 372–376, pp. 1495–1499, ago. 2002, doi: 10.1016/S0921-4534(02)01057-2.
- [14] T. Rummel *et al.*, “The Superconducting Magnet System of the Stellarator Wendelstein 7-X”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 40, núm. 3, pp. 769–776, mar. 2012, doi: 10.1109/TPS.2012.2184774.
- [15] S. Nomura, T. Shintomi, S. Akita, T. Nitta, R. Shimada, y S. Meguro, “Technical and Cost Evaluation on SMES for Electric Power Compensation”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 20, núm. 3, pp. 1373–1378, jun. 2010, doi: 10.1109/TASC.2009.2039745.
- [16] P. Sharma y T. S. Bhatti, “A review on electrochemical double-layer capacitors”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, núm. 12, pp. 2901–2912, dic. 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.06.031.
- [17] B. Dunn, H. Kamath, y J.-M. Tarascon, “Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices”, *Science*, vol. 334, núm. 6058, pp. 928–935, nov. 2011, doi: 10.1126/science.1212741.
- [18] P. Sharma y T. S. Bhatti, “A review on electrochemical double-layer capacitors”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, núm. 12, pp. 2901–2912, dic. 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.06.031.
- [19] L. Ren, Y. Tang, J. Shi, J. Dou, S. Zhou, y T. Jin, “Techno-economic evaluation of hybrid energy storage technologies for a solar–wind generation system”, *Phys. C Supercond.*, vol. 484, pp. 272–275, ene. 2013, doi: 10.1016/j.physc.2012.02.048.
- [20] L. Ren, Y. Tang, J. Shi, J. Dou, S. Zhou, y T. Jin, “Techno-economic evaluation of hybrid energy storage technologies for a solar–wind generation system”, *Phys. C Supercond.*, vol. 484, pp. 272–275, ene. 2013, doi: 10.1016/j.physc.2012.02.048.
- [21] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, y F. C. Walsh, “Redox flow cells for energy conversion”, *J. Power Sources*, vol. 160, núm. 1, pp. 716–732, sep. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.095.
- [22] N. Gurieff, V. Timchenko, y C. Menictas, “Variable Porous Electrode Compression for Redox Flow Battery Systems”, *Batteries*, vol. 4, núm. 4, p. 53, dic. 2018, doi: 10.3390/batteries4040053.
- [23] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, y Q. Liu, “Redox flow batteries: a review”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 41, núm. 10, p. 1137, sep. 2011, doi: 10.1007/s10800-011-0348-2.

- [24] M. Bartolozzi, “Development of redox flow batteries. A historical bibliography”, *J. Power Sources*, vol. 27, núm. 3, pp. 219–234, sep. 1989, doi: 10.1016/0378-7753(89)80037-0.
- [25] C. Jia, J. Liu, y C. Yan, “A significantly improved membrane for vanadium redox flow battery”, *J. Power Sources*, vol. 195, núm. 13, pp. 4380–4383, jul. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.02.008.
- [26] M. P. Manahan, Q. H. Liu, M. L. Gross, y M. M. Mench, “Carbon nanoporous layer for reaction location management and performance enhancement in all-vanadium redox flow batteries”, *J. Power Sources*, vol. 222, pp. 498–502, ene. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.097.
- [27] M. A. Hickner, “Water-mediated transport in ion-containing polymers”, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, núm. 1, pp. 9–20, 2012, doi: 10.1002/polb.22381.
- [28] E. Agar, K. W. Knehr, D. Chen, M. A. Hickner, y E. C. Kumbur, “Species transport mechanisms governing capacity loss in vanadium flow batteries: Comparing Nafion® and sulfonated Radel membranes”, *Electrochimica Acta*, vol. 98, pp. 66–74, may 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.030.
- [29] R. Chen, S. Kim, y Z. Chang, “Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications”, *Redox - Princ. Adv. Appl.*, sep. 2017, doi: 10.5772/intechopen.68752.
- [30] M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, y H. Verseema, “Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries”, *Int. J. Energy Res.*, vol. 34, núm. 2, pp. 182–189, 2010, doi: 10.1002/er.1658.
- [31] A. Habekost, “Vanadium Redox Flow Batteries with Different Electrodes and Membranes”, *World J. Chem. Educ.*, vol. 6, núm. 1, pp. 8–13, ene. 2018, doi: 10.12691/wjce-6-1-2.
- [32] B. Sun y M. Skyllas-Kazacos, “Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments”, *Electrochimica Acta*, vol. 37, núm. 13, pp. 2459–2465, oct. 1992, doi: 10.1016/0013-4686(92)87084-D.
- [33] C. R. Dennison, E. Agar, B. Akuzum, y E. C. Kumbur, “Enhancing Mass Transport in Redox Flow Batteries by Tailoring Flow Field and Electrode Design”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, núm. 1, pp. A5163–A5169, ene. 2016, doi: 10.1149/2.0231601jes.
- [34] H. Abdi, B. Mohammadi-ivatloo, S. Javadi, A. R. Khodaei, y E. Dehnavi, “Chapter 7 - Energy Storage Systems”, en *Distributed Generation Systems*, G. B. Gharehpetian y S. M. Mousavi Agah, Eds. Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 333–368.
- [35] “Introducción a La Ingeniería Electroquímica - F. COEURET”, *Scribd*. <https://es.scribd.com/document/366538979/Introduccion-a-La-Ingenieria-Electroquimica-F-COEURET> (consultado nov. 23, 2019).

- [36] “Elementos de Ingeniería de Las Reacciones Químicas - S. Fogler - 4ta Edición | Reactor químico | Pensamiento crítico”. <https://es.scribd.com/document/348331481/Elementos-de-Ingenieria-de-Las-Reacciones-Quimicas-S-Fogler-4ta-Edicion> (consultado nov. 23, 2019).
- [37] “Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas 3° Edición - Fogler.pdf”. Consultado: nov. 23, 2019. [En línea]. Disponible en: [http://gecousb.com.ve/guias/GECO/Reactores%20Qu%C3%ADmicos%20\(TF-3341\)/Bibliograf%C3%ADa/Elementos%20de%20Ingenier%C3%ADa%20de%20las%20Reacciones%20Qu%C3%ADmicas%203%C2%B0%20Edici%C3%B3n%20-%20Fogler.pdf](http://gecousb.com.ve/guias/GECO/Reactores%20Qu%C3%ADmicos%20(TF-3341)/Bibliograf%C3%ADa/Elementos%20de%20Ingenier%C3%ADa%20de%20las%20Reacciones%20Qu%C3%ADmicas%203%C2%B0%20Edici%C3%B3n%20-%20Fogler.pdf).
- [38] P. Trinidad y F. C. Walsh, “Hydrodynamic behaviour of the FM01-LC reactor”, *Electrochimica Acta*, vol. 41, núm. 4, pp. 493–502, mar. 1996, doi: 10.1016/0013-4686(95)00335-5.
- [39] C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond, y D. Robinson, “Studies of space-averaged mass transport in the FM01-LC laboratory electrolyser”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 23, núm. 1, pp. 38–43, ene. 1993, doi: 10.1007/BF00241573.
- [40] V. Reyes-Cruz, I. González, y M. T. Oropeza, “Electro-recovery of gold and silver from a cyanide leaching solution using a three-dimensional reactor”, *Electrochimica Acta*, vol. 49, núm. 25, pp. 4417–4423, oct. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.03.046.
- [41] Y. Cui, Z. Liu, X. Zhang, y C. Xu, “Review of CFD studies on axial-flow self-rectifying turbines for OWC wave energy conversion”, *Ocean Eng.*, vol. 175, pp. 80–102, mar. 2019, doi: 10.1016/j.oceaneng.2019.01.040.
- [42] R. Gundlapalli y S. Jayanti, “Effect of channel dimensions of serpentine flow fields on the performance of a vanadium redox flow battery”, *J. Energy Storage*, vol. 23, pp. 148–158, jun. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.03.014.
- [43] M. J. Rivera, M. Trujillo, V. Romero-García, J. A. López Molina, y E. Berjano, “Numerical resolution of the hyperbolic heat equation using smoothed mathematical functions instead of Heaviside and Dirac delta distributions”, *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 46, pp. 7–12, ago. 2013, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.05.017.
- [44] “A novel approach for computing tertiary current distributions based on simplifying assumptions | SpringerLink”. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10800-006-9121-3> (consultado dic. 07, 2019).
- [45] F. F. Rivera, P. E. Hidalgo, F. Castañeda-Záldivar, I. R. Terol-Villalobos, y G. Orozco, “Phenomenological behavior coupling hydrodynamics and electrode kinetics in a flow electrochemical reactor. Numerical analysis and experimental validation”, *Chem. Eng. J.*, vol. 355, pp. 457–469, ene. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.08.174.

- [46] J. J. Carberry, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. Courier Corporation, 2001.
- [47] M.-Y. Lu, W.-W. Yang, X.-S. Bai, Y.-M. Deng, y Y.-L. He, “Performance improvement of a vanadium redox flow battery with asymmetric electrode designs”, *Electrochimica Acta*, vol. 319, pp. 210–226, oct. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.06.158.
- [48] K. Oh, M. Moazzam, G. Gwak, y H. Ju, “Water crossover phenomena in all-vanadium redox flow batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 297, pp. 101–111, feb. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.151.
- [49] H. Ishitobi, J. Saito, S. Sugawara, K. Oba, y N. Nakagawa, “Visualized cell characteristics by a two-dimensional model of vanadium redox flow battery with interdigitated channel and thin active electrode”, *Electrochimica Acta*, vol. 313, pp. 513–522, ago. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.04.055.
- [50] T. Jyothi Latha y S. Jayanti, “Hydrodynamic analysis of flow fields for redox flow battery applications”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 44, núm. 9, pp. 995–1006, sep. 2014, doi: 10.1007/s10800-014-0720-0.
- [51] D. S. Aaron *et al.*, “Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture”, *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 450–453, may 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.12.026.

Anexo A

Condiciones de Frontera.

Para llevar a cabo la simulación de dinámica de fluidos y resolver la ecuación de Navier-Stokes, fue necesario establecer condiciones a la frontera, tal y como lo muestra la Figura A1.

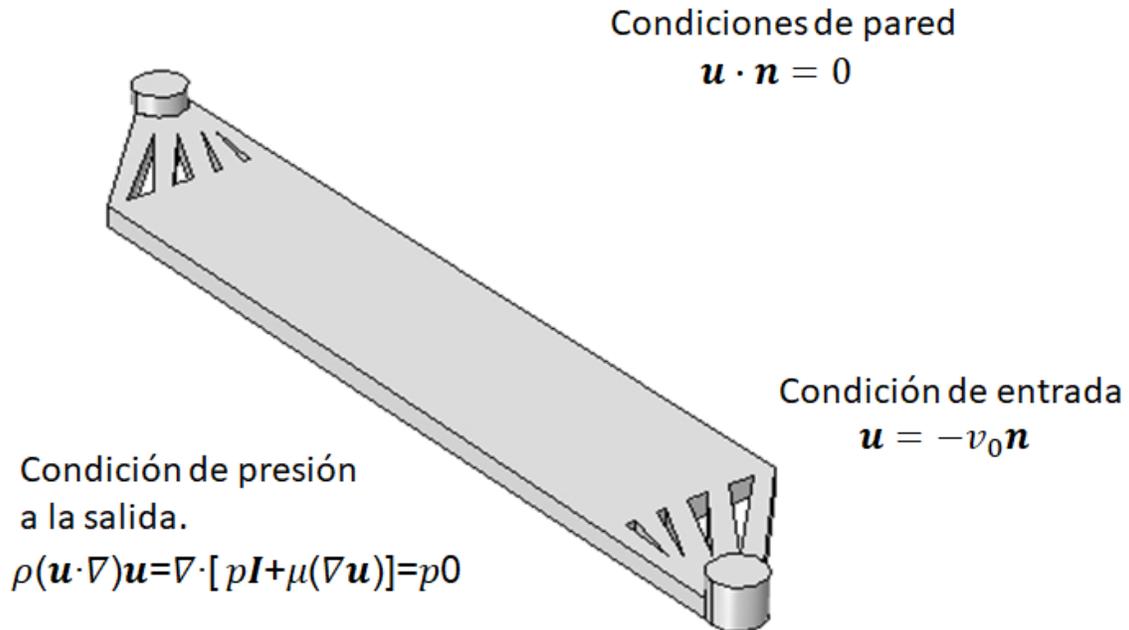


Figura A1. Condiciones a la frontera.

- Se utilizó la condición de deslizamiento para las paredes de las geometrías utilizando la ecuación $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0$ el cual representa que el fluido se desliza a través de las paredes del reactor a velocidad variable
- A la entrada, se utilizó una condición frontera $\mathbf{u} = -v_0 \mathbf{n}$, la cual especifica un valor de velocidad de entrada. Esta condición establece que la velocidad es igual a un vector de velocidad dado.
- Un valor de presión constante a la salida (presión manométrica), $(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u})] = p_0$.

Anexo B

Distribución de las concentraciones.

A continuación, se presentan la distribución del trazador dentro de los reactores Asahi, FM-01 y reactor multipropósito, a una velocidad de 1.5 LPM.

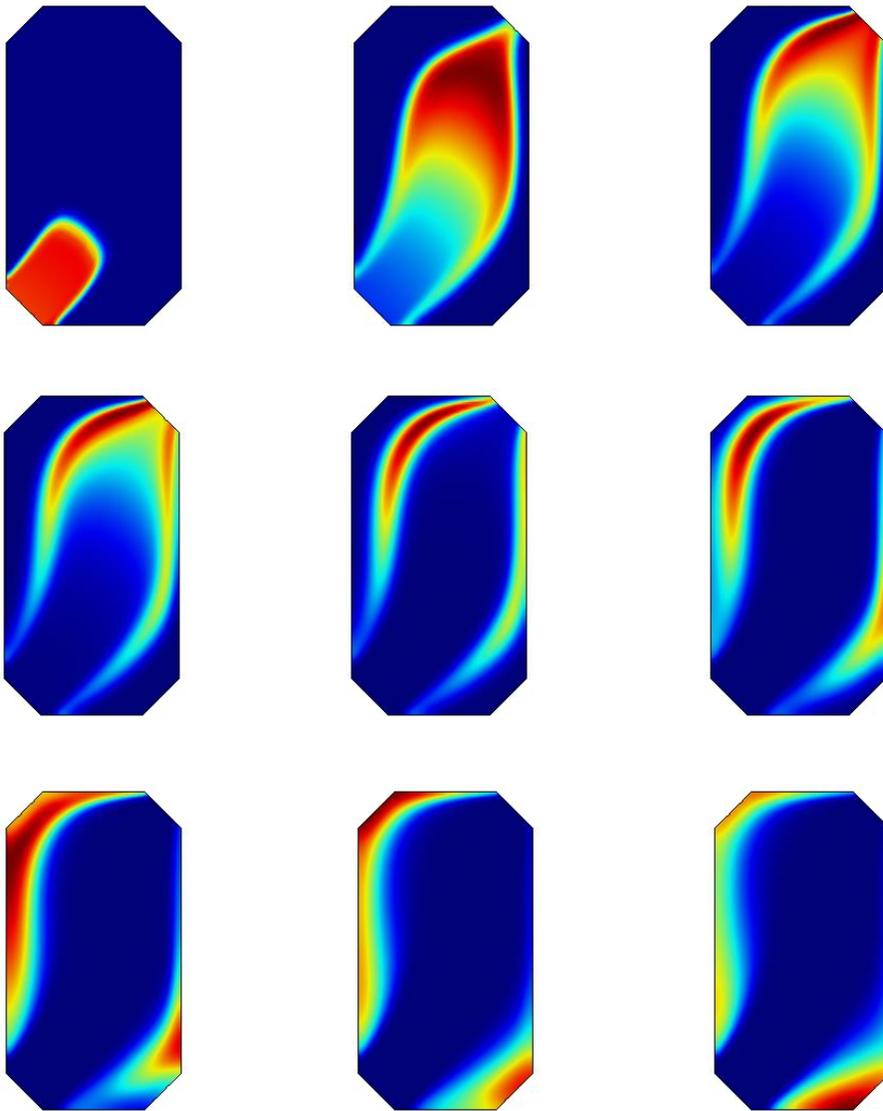


Figura B. 1 Distribución del trazador dentro del reactor Asahi.

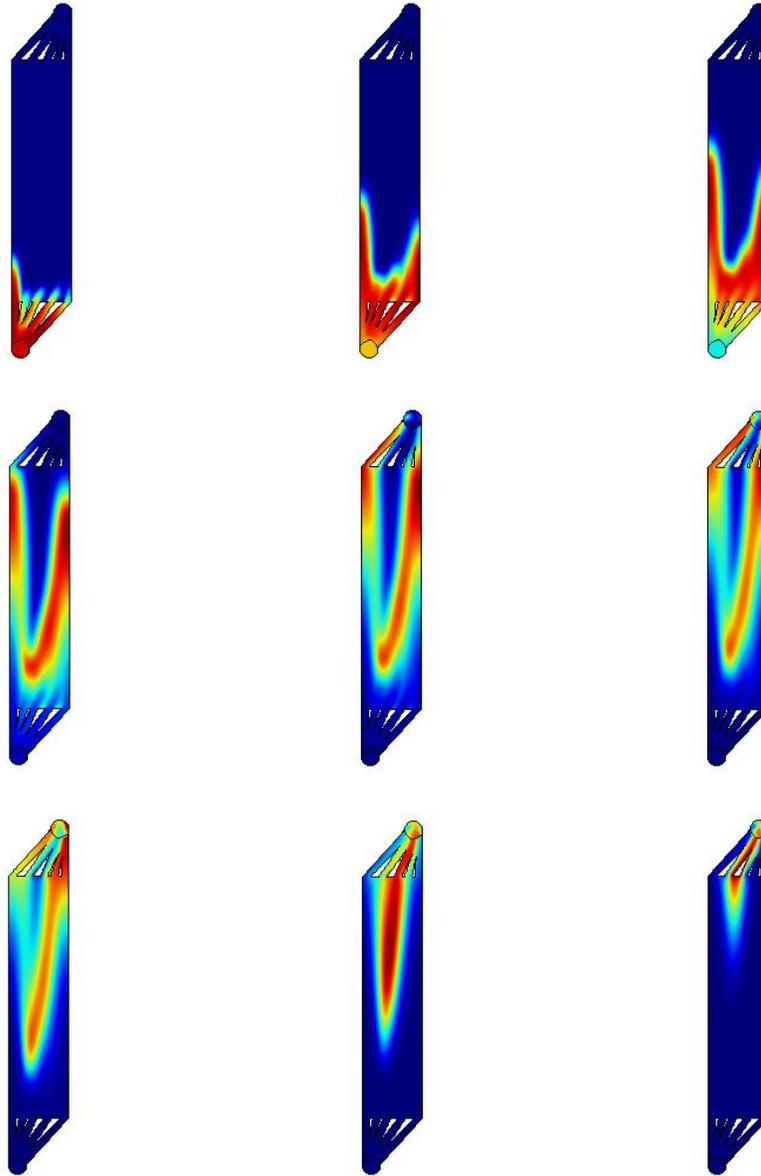


Figura B. 2 Distribución del trazador dentro del reactor FM-01.

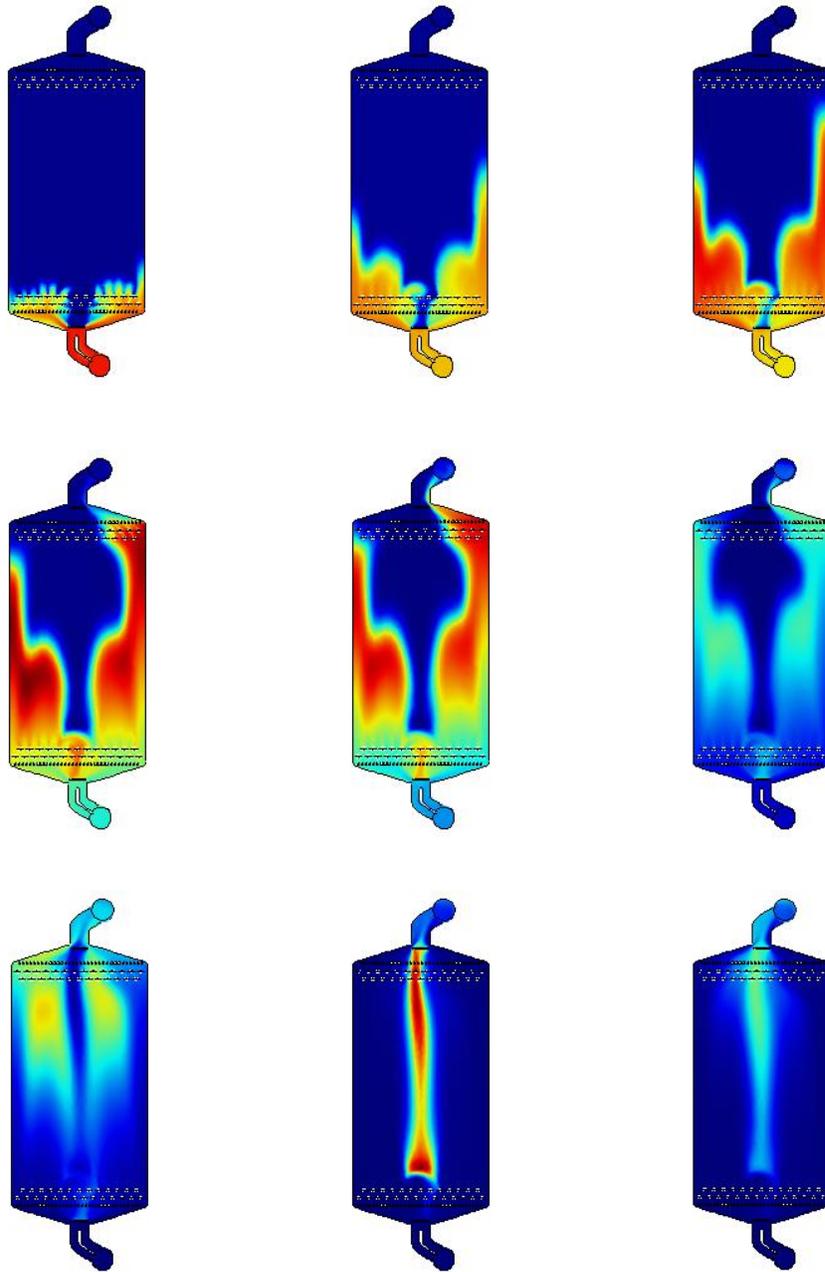


Figura B. 3 Distribución del trazador dentro del reactor multipropósito.