

**“Estudio numérico y experimental de los
fenómenos de transporte involucrados en el
diseño de reactores electroquímicos,
considerando flujo monofásico y bifásico”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. en Eq. JOSÉ TRINIDAD LÓPEZ MALDONADO

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M. en Eq. JOSÉ TRINIDAD LÓPEZ MALDONADO

DIRIGIDA POR:

DR. FEDERICO CASTAÑEDA ZALDÍVAR

DR. FERNANDO FELIPE RIVERA ITURBE

SINODALES

Dr. René Antaño López
Presidente

Firma

Dr. Germán Orozco Gamboa
Secretario

Firma

Dra. Linda Victoria González Gutiérrez
Vocal

Firma

Dr. Israel Rodríguez Torres
Vocal

Firma

Dr. Tzayam Pérez Segura
Vocal

Firma

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mi familia.

A mi esposa Ángela, quien ha estado a mi lado todo este tiempo en que he trabajado en este proyecto.

Al regalo más grande que Dios me supo entregar, mi hija Ángela Natalia. La persona más importante en mi vida y la que me dio más fuerzas y motivos para luchar y salir adelante.

Por ella y para ella todo mi esfuerzo y dedicación.

CONTENIDO

Hoja de aprobación -----	II
Dedicatorias -----	III
Contenido-----	IV
Lista de Abreviaturas y Símbolos -----	VII
Índice de Figuras -----	X
Índice de Tablas -----	XIV
Agradecimientos-----	XV
Vita, publicaciones y participación en congresos -----	XVI
Resumen -----	XVII
Resumen en inglés -----	XVIII
Introducción general-----	1
Hipótesis-----	3
Objetivo general del proyecto de investigación -----	3
Objetivos particulares -----	4
<u>SECCIÓN 1:</u>	
ESTUDIO DEL FLUJO MONOFÁSICO DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO DE PLACAS PARALELAS-----	
5	
I INTRODUCCIÓN -----	6
II JUSTIFICACIÓN-----	7
III ANTECEDENTES -----	7
3.1 Fenómenos de transporte involucrados en el estudio monofásico de reactores electroquímicos-----	7
3.1.1 Hidrodinámica en reactores electroquímicos-----	8
3.1.1.1 Visualización directa del flujo -----	8
3.1.1.2 Distribución de tiempos de residencia (DTR)-----	8
3.1.1.3 Estudio de la caída de presión en reactores-----	9
3.1.2 Transporte de masa en reactores electroquímicos -----	9
3.1.3 Distribución de corriente-----	11
3.2 Números y correlaciones adimensionales -----	12
3.3 Dinámica de fluidos computacional (CFD, por sus siglas en inglés) -----	14
IV METODOLOGÍA-----	16
4.1 Modelado CFD-----	16

4.1.1 Modelado de la hidrodinámica monofásica del reactor electroquímico en régimen de flujo turbulento -----	16
4.1.2 Modelado de un trazador en el reactor electroquímico -----	18
4.1.3 Modelado del transporte de masa en el reactor electroquímico en régimen de flujo turbulento-----	19
4.1.4 Modelado de la distribución de corriente primaria y secundaria en el reactor electroquímico-----	20
4.2 Validación experimental del modelado CFD -----	23
4.2.1 Materiales y equipos -----	23
4.2.2 Pruebas de visualización de flujo-----	25
4.2.3 Distribución de tiempos de residencia -----	25
4.2.4 Caída de presión-----	26
4.2.5 Estudio del transporte de masa-----	26
V RESULTADOS Y DISCUSIÓN -----	26
5.1 Caracterización monofásica de un reactor electroquímico de placas paralelas -----	26
5.1.1 Hidrodinámica -----	26
5.1.2 Visualización de flujo -----	29
5.1.3 Efecto del distribuidor de flujo sobre la DTR -----	30
5.1.4 Efecto del distribuidor de flujo sobre la caída de presión -----	31
5.1.5 Estudio del transporte de masa en el reactor electroquímico, correlación tipo $Sh = aRe^bSc^{0.33}$ -----	32
5.2 Caracterización monofásica de un reactor electroquímico con diferentes montajes de electrodos-----	34
5.2.1 Hidrodinámica -----	35
5.2.2 Simulación de la visualización del flujo y distribución de tiempos de residencia (DTR) -----	38
5.2.3 Estudio de la caída de presión-----	41
5.2.4 Estudio del transporte de masa, correlación tipo $Sh = aRe^bSc^{0.33}$ -----	42
5.2.5 Distribución de corriente primaria y secundaria -----	44
VI CONCLUSIONES -----	49

SECCIÓN 2:

ESTUDIO DEL FLUJO BIFÁSICO DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO DE PLACAS PARALELAS -----	51
I INTRODUCCIÓN -----	52
II JUSTIFICACIÓN -----	52
III ANTECEDENTES -----	53
3.1 Reactores electroquímicos que involucran la generación de gas -----	53
3.2 Fenómenos de transporte involucrados en el estudio bifásico de reactores electroquímicos -----	54
3.2.1 Modelado hidrodinámico del flujo bifásico -----	54
3.2.2 Transporte de masa en reactores electroquímicos con flujo bifásico ----	55
3.2.3 Números y correlaciones adimensionales -----	57
IV METODOLOGÍA -----	59
4.1 Modelado de la hidrodinámica bifásica del reactor electroquímico en régimen de flujo turbulento -----	59
4.2 Caracterización bifásica del reactor electroquímico -----	63
4.2.1 Distribución de tiempos de residencia en flujo bifásico -----	63
4.2.2 Estudio del transporte de masa en flujo bifásico -----	64
V RESULTADOS Y DISCUSIÓN -----	65
5.1 Caracterización bifásica de un reactor electroquímico de placas paralelas	65
5.1.1 Hidrodinámica bifásica del reactor electroquímico -----	65
5.1.2 Distribución de tiempos de residencia (DTR) -----	67
5.1.3 Efecto del flujo bifásico sobre el transporte de masa en el reactor electroquímico -----	69
VI CONCLUSIONES -----	73
CONCLUSIONES GENERALES -----	74
PERSPECTIVAS -----	76
BIBLIOGRAFÍA -----	76
ANEXOS -----	82
A.1 Detalles geométricos del reactor electroquímico de placas paralelas -----	82
A.2 Detalles geométricos del reactor electroquímico con diferentes montajes de electrodo -----	83
A.3 Detalles geométricos del rack donde se montó el reactor electroquímico	84

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Abreviatura o símbolo	Definición	Unidades
$\rho_{g,l}$	Densidad del fluido	Kg/m^3
\vec{u}	Vector de velocidad	--
\vec{n}	Vector normal a la superficie	--
P	Presión	Pa
μ	Viscosidad dinámica	Pa·s
ν	Viscosidad cinemática	Pa·s
c	Concentración	mol/m^3
$c_{i,0}$	Concentración de la especie i a la entrada	mol/m^3
$c_{i,w}$	Concentración de la especie i en la superficie del electrodo	mol/m^3
D_i	Coefficiente de difusión	m^2/s
t	Tiempo	s
θ	Tiempo adimensional	--
R	Radio de tubería	m
Q	Tasa volumétrica de entrada	m^3
x	Coordenada x	--
y	Coordenada y	--
z	Coordenada z	--
ΔP	Caída de presión	Pa
Sh	Número de Sherwood	--
Sc	Número de Schmidt	--
Sc_T	Schmidt turbulento	--
Re	Número de Reynolds	--
k_m	Coefficiente de transporte de masa	m/s
J	Densidad de corriente	A/m^2
d_{eq}	Diámetro equivalente	m
g	Aceleración de la fuerza de gravedad	m/s^2
L	Longitud característica (espacio interelectrodo, radio o diámetro de un disco o cilindro, diámetro de por medio de un electrodo tridimensional poroso)	m

Abreviatura o símbolo	Definición	Unidades
μ_T	Viscosidad turbulenta	--
k	Conductividad del electrolito	S/m
E	Potencial de electrodo	V
E_s	Potencial de la disolución	V
κ	Energía cinética turbulenta	m^2/s^2
ε	Tasa de disipación de energía cinética turbulenta	m/s^3
F	Constante de Faraday	C/mol
U_0	Velocidad de entrada	m/s
\bar{I}	Vector unitario	--
$D_{i,T}$	Difusividad turbulenta de Eddy	
ϕ	Potencial local	V
V_a	Potencial del ánodo	V
V_c	Potencial del cátodo	V
ξ	Vector normal a la superficie del cátodo	--
η	Sobrepotencial	V
c_b	Concentración en el seno de la disolución	--
j_0	Densidad de corriente de intercambio	A/m^2
b_c	Pendiente catódica de Tafel	--
j_{AVE}	Densidad de corriente promedio	A/m^2
A_{WE}	Área electrodo de trabajo	m^2
A_{CE}	Área contraelectrodo	m^2
β_1	Coficiente de transporte de masa monofásico	--
β_2	Coficiente de transporte de masa bifásico	--

Abreviatura o símbolo	Definición	Unidades
Re_G	Reynold de la fase gaseosa	--
M_G	Peso molecular del gas	mol
Fo	Número de Fourier	--
Ja	Número de Jakob	--

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Tipos comunes de diseño de reactores electroquímicos (reactores no divididos). A) electrodos de placas paralelas, b) electrodos cilíndricos concéntricos, c) cilindro giratorio, b) torre de goteo con capas de electrodo tridimensionales y e) electrodos de lecho fluidizado.-----	1
Fig. 2. Etapas principales involucradas en un proceso electródico, donde A y B son especies en disolución. -----	10
Fig. 3. Dominio de simulación y condiciones de frontera establecidas para el modelado hidrodinámico turbulento del reactor electroquímico en condiciones de flujo monofásico. -----	17
Fig. 4. Dominio de simulación y condiciones de frontera establecidas para el modelado de un trazador en el reactor electroquímico.-----	19
Fig. 5. Dominio de simulación y condiciones de frontera para el modelado del transporte de masa en estado estacionario.-----	20
Fig. 6. Dominio de simulación y condiciones de frontera para el modelo de a) distribución de corriente primaria y b) distribución de corriente secundaria. -----	23
Fig. 7. Diagrama del circuito implementado para las pruebas DTR, visualización de flujo, obtención de corriente límite y caída de presión. -----	24
Fig. 8. Detalles y dominio de simulación establecido para el estudio CFD y la caracterización experimental del reactor ElectroSynCell®, los electrodos fueron conectados en una configuración monopolar.-----	25
Fig. 9. Líneas de flujo y magnitud del campo de velocidad simulado en el reactor electroquímico a $Re = 18,300$ al usar la celda original y con distribuidores de flujo del tipo bifurcado y canalizado. -----	27
Fig. 10. Perfiles de velocidad simulados en el reactor electroquímico a $Re = 18,300$. Obtenidos para la celda original y utilizando distribuidores de flujo bifurcado y canalizado, evaluados en coordenadas $y = 15, 65$ y 117 mm. -----	28

Fig. 11. Visualización de flujo experimental y simulada dentro del reactor electroquímico original y con distribuidores de flujo bifurcado y canalizado, $Re = 18,300$ (0.86 m/s) a diferentes momentos (0, 1 y 3 s). ----- 29

Fig. 12. Comparación de curvas DTR simuladas y experimentales en el reactor electroquímico para un flujo de 2.0 L/min, utilizando la celda original y con distribuidores de flujo bifurcado y canalizado. ----- 30

Fig. 13. Gráfico de la caída de presión frente al flujo volumétrico para el reactor electroquímico con distribuidores de flujo bifurcado, canalizado y en la celda original. 31

Fig. 14. Simulación de la distribución de la concentración en un reactor de placas paralelas a un caudal de 2.0 L/min para la celda original y distribuidores de flujo bifurcado y canalizado. ----- 32

Fig. 15. Análisis de transporte de masa. A) curvas experimentales J-E en el reactor electroquímico original y utilizando distribuidores de flujo bifurcado y canalizado obtenidas a una velocidad de 0.86 m/s. B) Linealización de la correlación experimental tipo $Sh = aRe^bSc^{0.33}$ evaluada a velocidades de fluido de $0.52 \leq u \leq 1.56$ m/s. ----- 33

Fig. 16. Detalle y dominio establecido para la evaluación numérica del flujo en el reactor electroquímico con diferentes configuraciones de pila de electrodos (Plano, C-Stack e Intercalado) en configuración monopolar. ----- 35

Fig. 17. Magnitud del campo de velocidad simulado en el reactor electroquímico a 1.2 L/min al usar electrodos planos, C-Stack e intercalados. ----- 36

Fig. 18. Perfiles de velocidad simulados en el ancho del canal del reactor electroquímico a 1.2 L/min a) coordenadas $x - z$ en $y = 75$ mm, b) obtenido en configuración de electrodos intercalados, c) c-stack y d) plano. Los perfiles de velocidad se evaluaron en 3 dimensiones (espesor z , ancho x a una altura $y = 75$ mm). ----- 37

Fig. 19. Comparación de la visualización del trazador simulado en el reactor electroquímico con configuraciones de electrodo intercalador, C-Stack y planos. Obtenidos a una velocidad característica de 0.86 m/s (2.0 L/min). ----- 39

Fig. 20. Comparación de curvas DTR experimentales y teóricas utilizando configuraciones de electrodos a) intercalado, b) C-Stack y c) plano a un caudal característico de 1.2 L/min. ----- 40

Fig. 21. Caída de presión teórica-experimental obtenida en el reactor electroquímico con diferentes configuraciones de electrodo (intercalado, C-Stack y plano). Evaluando un intervalo entre 1.2 y 3.6 L/min.-----	41
Fig. 22. Análisis del transporte de masa. a) Curvas J-E obtenidas experimentalmente (corriente muestreada cada 40 s) en el reactor electroquímico con placas C-Stack, intercaladas y electrodos planos utilizando disoluciones de 0.5 M de NaOH que contenían 15×10^{-3} M $K_4Fe(CN)_6$ y 5×10^{-3} M $K_3Fe(CN)_6$ a un caudal de 1.2 L/min. b) Linealización de la correlación experimental tipo $Sh = aRe^bSc^{0.33}$, para diferentes configuraciones de electrodos.-----	43
Fig. 23. Distribución de corriente primaria en la superficie del ánodo para las secciones transversales estudiadas, obtenidas para una celda con diferentes configuraciones de pila de electrodos a) líneas de corte donde se determinaron los perfiles de distribución de corriente b) intercalados, c) C-Stack y d) plano.-----	45
Fig. 24. Perfiles de distribución de corriente secundaria normalizados en la superficie del ánodo para las secciones transversales estudiadas, obtenidos para una celda con diferentes configuraciones de pila de electrodos a) líneas de corte donde se calcularon los perfiles de distribución de corriente b) electrodos intercalados, c) configuración C-Stack y d) electrodos planos. -----	46
Fig. 25. Comparación de líneas de densidad de corriente y gráficos de potencial de superficie, calculados en todas las configuraciones de electrodos probadas, indicadas dentro de la figura y mostradas en el plano z, y. a) distribución de potencial primario, b) distribución de potencial secundario. En esta proyección, el electrodo superior corresponde al ánodo para ambos casos. -----	47
Fig. 26. Dominio de simulación y condiciones de frontera para el modelado de la hidrodinámica bifásica en el reactor electroquímico. -----	62
Fig. 27. Diagrama del circuito hidráulico implementado para las pruebas DTR en el reactor electroquímico operado en condiciones de flujo bifásico.-----	63
Fig. 28. Diagrama del circuito hidráulico implementado para las pruebas de transporte de masa en condiciones de flujo bifásico en el reactor electroquímico operado a caudales de 1.2, 2.0 y 2.8 L/min, aplicando intensidades de corriente de 0.15, 0.54 y 1.10 A en un arreglo de electrodos segmentados. -----	65

Fig. 29. Fracción volumétrica de la fase dispersa en el plano z-y a) para flujos de entrada de 1.2, 2.0 y 2.8 L/min aplicando una densidad de corriente constante de 74.5 A/m² y b) para densidades de corriente de 15, 74.5 y 49.5 A/m² en condiciones de flujo de fluido estacionario de 2.0 L/min en el reactor electroquímico de placas paralelas. ----- 66

Fig. 30. Curvas DTR experimentales y simuladas en el reactor electroquímico operado en condiciones de flujo monofásico y bifásico aplicando densidades de corriente de 15, 74.5 y 149.5 A/m² a caudales de 1.2, 2.0 y 2.8 L/min utilizando los modelos $\kappa - \varepsilon$ turbulento y Euler-Euler; a) 1.2 L/min, b) 2.0 L/min, c) 2.8 L/min.----- 68

Fig. 31. Efecto de la velocidad del fluido sobre la cobertura fraccionaria de burbujas a densidades de corriente de 15, 74.5 y 149.5 A/m² en el reactor electroquímico.----- 70

Fig. 32. Curvas J – E experimentales obtenidas potencioestáticamente (muestreado de corriente cada 20 s) en un reactor electroquímico con disolución acuosa de Na₂SO₄ 0.5 M que contenían K₃Fe(CN)₆ 5x10⁻³ M y K₄Fe(CN)₆ 15x10⁻³ M, a flujos volumétricos de 1.2, 2.0 y 2.8 L/min en condiciones de operación de a) flujo monofásico y b) bifásico aplicando densidades de corriente constantes de 15, 74.5 y 149.5 A/m².----- 71

Fig. 33. A) Sh monofásico y b) Sh_G bifásico obtenido para densidades de corriente de 14, 74.5 y 149.5 A/m² calculados en condiciones de operación de 1.2, 2.0 y 2.8 L/min dentro del reactor electroquímico.----- 72

Fig. 34. $\frac{Sh}{Re_G^{0.5}}$ en función de la cobertura de burbuja θ , para flujos volumétricos de 1.2, 2.0 y 2.8 L/min.----- 73

Fig. 35. Detalles del reactor electroquímico utilizado en la caracterización experimental. ----- 82

Fig. 36. Detalles geométricos de la celda usada para evaluar los diferentes montajes de electrodos.----- 83

Fig. 37. Detalles geométricos de un electrodo individual (plano, C-Stack e intercalado). ----- 83

Fig. 38. Detalles geométricos del rack donde se montó el reactor electroquímico. ----- 84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Grupos adimensionales utilizados en el transporte de masa en reactores electroquímicos. ----- 13

Tabla 2. Fracción volumétrica de la fase dispersa en función del flujo volumétrico. ---- 66

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al pueblo de México y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de doctorado.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (**CIDETEQ**) por las instalaciones, infraestructura y espacios utilizados para la realización de este proyecto.

A mi jurado de tesis le agradezco su dedicación, las correcciones, las sugerencias, la visión crítica y los conocimientos compartidos, ya que gracias a ello se elevó el nivel académico de este trabajo.

Dra. Linda Victoria González Gutiérrez

Dr. Germán Orozco Gamboa

Dr. René Antaño López

Dr. Israel Rodríguez Torres

Dr. Tzayam Pérez Segura

Al **Dr. Federico Castañeda**, gracias por la oportunidad, la confianza, la paciencia y la motivación que me llevaron a realizar este proyecto.

Al **Dr. Fernando Rivera**, por compartir su tiempo, su conocimiento y el apoyo fundamental para la realización de este trabajo de investigación. Gracias por creer en mí, gracias por la amistad y los consejos que me han ayudado a formarme como persona e investigador.

A la **Dra. Yolanda Reyes**, mi más sincero agradecimiento por el apoyo brindado durante la compra de materiales y equipos para la construcción del reactor electroquímico.

Al **Dr. Germán Orozco**, por prestarme su cámara y la licencia de software de simulación.

A mis amigos, compañeros y excompañeros de posgrado, **Víctor, Leticia, Alina, Coral, Diana, Rubí, Azucena, Armando, Berenice, Juan José, Oscar y Alexis**.

A mis padres: **María Leticia y Felipe**, quienes a pesar de la distancia siempre están impulsándome para salir adelante. Los quiero mucho y gracias por darme la vida.

A mi hermana **Karina**, que siempre está conmigo en todo momento, la admiro por el coraje y la fuerza que tiene para salir adelante.

A mi esposa **Ángela** y a mi hija **Natalia**, gracias por darme su cariño y amor. Son mi motor y la razón para seguir siempre adelante.

VITA

Mayo 27, 1993	Nacido en Salvador Alvarado, Sinaloa.
2011 – 2016	Licenciatura en Ingeniería Química, Tecnológico Nacional de México, Campus Tijuana.
2016 – 2018	Maestría en electroquímica, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.
2018 – 2022	Doctorado en electroquímica, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.

PUBLICACIONES DERIVADAS DEL TRABAJO DE TESIS

López-Maldonado J.T., Rivera F.F, and Castañeda-Zaldívar F., “Numerical and experimental evaluation of the general performance in a modular electrochemical reactor and its feasibility for electro-chlorination purposes: effect of the different electrode assembly configurations,” Chem. Eng. Res. Des., vol. 7, pp. 45–55, 2021, doi: 10.1016/j.cherd.2021.10.001.

López-Maldonado J.T., Reyes-Vidal Y., Orozco G., Rivera F.F. Castañeda F., “Estudio CFD del efecto de la distribución del flujo sobre la hidrodinámica y el rendimiento del transporte de masa en un reactor electroquímico de placas paralelas,” Número Espec. la Rev. Aristas Investig. Básica y Apl., vol. 7, pp. 404–409, 2019.

Reyes-Vidal Y., López-Maldonado J.T., Castañeda F., Orozco G., and Rivera F.F., “Evaluation of Inlet Design and Flow Rate Effect on Current Density Distribution in a Microbial Electrolysis Cell Using Computational Simulation Techniques, Coupling Hydrodynamics and Bioanode Kinetics.,” Int. J. Chem. React. Eng., vol. 16, no. 11, pp. 1–14, 2018, doi: 10.1515/ijcre-2017-0259.

TRABAJOS QUE PARTICIPARON EN CONGRESOS

“Estudio CFD del efecto de la distribución del flujo sobre la hidrodinámica y el rendimiento del transporte de masa en un reactor electroquímico de placas paralelas” **V Congreso Internacional de Investigación Tijuana** 3-7 abril 2019 Tijuana, B.C. México. López-Maldonado J.T., Reyes-Vidal Y., Orozco G., Rivera F.F., C.F

“Análisis de la hidrodinámica y distribución de velocidades de fluido en un reactor electroquímico de flujo considerando una y dos fases, utilizando técnicas de tratamiento de imágenes y PIV” **XXXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica** 14-15 octubre 2021 CDMX, México. López-Maldonado J.T., Salazar-Colores S., Moreno-Hernández D., Rivera-Iturbe F.

RESUMEN

Los reactores electroquímicos son utilizados comúnmente en el laboratorio y en aplicaciones industriales, como la electrosíntesis, electrodiálisis, remediación de medios contaminados y almacenamiento de energía. El reactor electroquímico de placas paralelas se utiliza frecuentemente en la industria debido a su amplio intervalo de aplicaciones en procesos electroquímicos, operando en condiciones de celda dividida por membrana y no dividida.

Para describir la hidrodinámica en un reactor electroquímico, su influencia en el rendimiento del transporte de masa y la caída de presión (cuestiones importantes desde el punto de vista económico), se han llevado a cabo estudios de transporte de masa. La presente tesis doctoral muestra el efecto de dos distribuidores de flujo y tres configuraciones de electrodo en un reactor electroquímico diseñado en el CIDETEQ (basado en ElectroSynCell[®]), mediante estudios de hidrodinámica monofásica (distribución de flujo, caída de presión) y transferencia de masa, para describir cualitativa y cuantitativamente la influencia de las tres configuraciones de electrodo en el rendimiento del reactor. Además, se llevó a cabo un estudio de distribución de corriente y potencial secundario para evaluar las tres configuraciones de electrodo en el proceso de electro-cloración (sección 1).

Asimismo, se estudiaron los fenómenos físicos en flujo bifásico disperso, mediante la comparación de curvas de distribución de tiempos de residencia (DTR) adimensionales simuladas y obtenidas experimentalmente, para conocer la influencia de la fase dispersa sobre la DTR en la zona de reacción del reactor. Además, se construyó un reactor con electrodos segmentados, con el propósito de evaluar la cobertura de burbujas en función de la velocidad del fluido en condiciones de operación reales (sección 2).

ABSTRACT

Flow electrochemical reactors are commonly used in the laboratory and industrial applications, such as electrosynthesis, electrodialysis, remediation of contaminated media, and electrochemical energy storage. The parallel plate electrochemical reactor is frequently used in industry due to its wide range of applications in electrochemical processes, operating under undivided and membrane-divided modes.

To describe the hydrodynamics in an electrochemical reactor, its influence on mass transport performance and pressure drops (economically important issues), mass transport studies have been carried out. The present Ph.D. thesis shows the effect of two flow distributors and three electrode configurations in an electrochemical reactor designed at CIDETEQ (based on ElectroSynCell[®]), employing single-phase hydrodynamic (flow distribution, pressure drop) and mass transfer studies, to describe qualitatively and quantitatively the influence of the three electrode configurations on the reactor performance. In addition, a study of current distribution and secondary potential was carried out to evaluate the three electrode configurations in the electro-chlorination process (section 1).

Also, the physical phenomena in dispersed two-phase flow were studied by comparing dimensionless simulated and experimentally obtained residence time distribution (RTD) curves, to know the influence of the dispersed phase on the RTD in the reactor reaction zone. In addition, a reactor with segmented electrodes was constructed to evaluate the bubble coverage as a function of fluid velocity under real operating conditions (section 2).



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr.
Federico Castañeda Zaldívar y Dr. Fernando Felipe
Rivera Iturbe**

**Se agradece el apoyo brindado por el CONACYT para la realización de
los estudios de postgrado (No. De registro 732422) y el desarrollo de
esta investigación.**

Introducción general.

La literatura académica y de patentes contiene una gama diversa de geometrías de reactores electroquímicos y tipos de electrodos, la cual se puede clasificar en algunos tipos genéricos (Fig. 1). Los tipos comunes de diseño de reactores incluyen a) electrodos de placas paralelas en un canal de flujo rectangular, b) electrodos cilíndricos concéntricos, c) electrodos de cilindro giratorio, d) torres de goteo bipolares que contienen capas de electrodos tridimensionales y e) electrodos de lecho fluidizados [1].

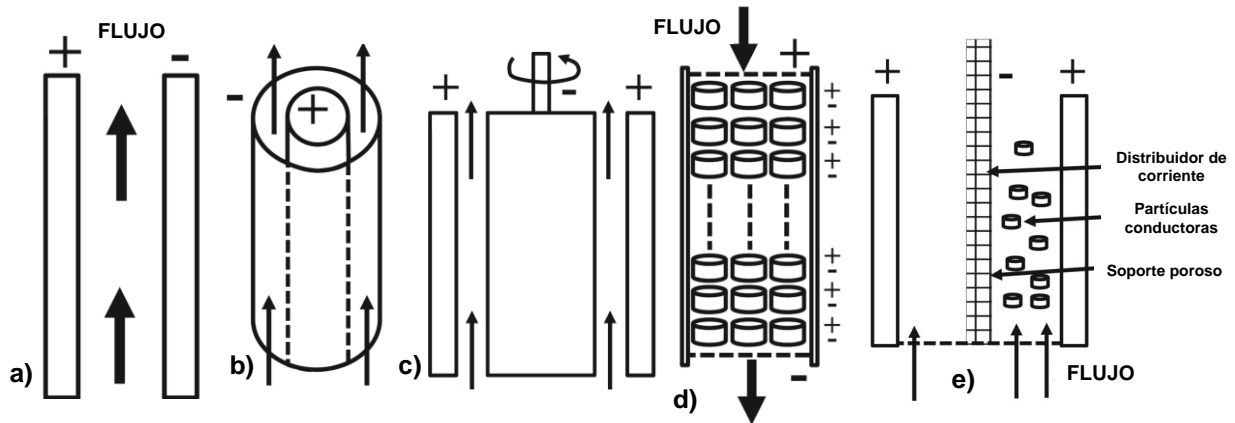


Fig. 1. Tipos comunes de diseño de reactores electroquímicos (reactores no divididos). A) electrodos de placas paralelas, b) electrodos cilíndricos concéntricos, c) cilindro giratorio, b) torre de goteo con capas de electrodo tridimensionales y e) electrodos de lecho fluidizado.

Los fenómenos electroquímicos están presentes en aplicaciones industriales de creciente importancia, tales como galvanoplastia, producción de gases valiosos (hidrógeno, cloro y flúor) [2], entre otras. Es recomendable que el diseño de un reactor electroquímico se ajuste de acuerdo con el proceso específico; no obstante, de manera general el diseño toma en cuenta la geometría del reactor y los electrodos, la separación interelectródica, el tipo de conexión eléctrica (monopolar o bipolar) y si es necesario colocar o no una separación de los compartimentos. Así, las consideraciones generales para ajustar el reactor electroquímico a una aplicación específica son [1]:

- Las condiciones de operación de los reactores electroquímicos requieren de caídas de presión y de potenciales de celdas bajos, para disminuir el consumo de energía; asimismo, es deseable que el diseño debe involucrar componentes de bajo costo para reducir el costo de capital.

- Distribución de corriente y potencial uniforme, para aumentar la eficiencia energética y minimizar las reacciones paralelas.
- Área electroactiva disponible alta por unidad de volumen de reactor para aumentar el grado de conversión.
- Simplicidad de instalación, automatización y mantenimiento.
- Disponibilidad y tiempo de vida largo de los componentes del reactor (electrodos y membranas).

Es importante señalar que, el reactor electroquímico es un elemento clave en un proceso electroquímico, pero es solo una parte de un proceso global. Este último incluye, por ejemplo, comportamiento hidrodinámico, pH y conductividad.

Recientemente, la dinámica de fluidos computacional (CFD, por sus siglas en inglés) ha demostrado ser una herramienta útil, para simular el comportamiento hidrodinámico de celdas electroquímicas [3, 4], incluidas el reactor con electrodos de placas paralelas (tipo filtro prensa). Una de las cuestiones más importantes en el modelado matemático de reactores electroquímicos es la comprensión y predicción del comportamiento del fluido [5].

En este sentido, actualmente las simulaciones en flujo monofásico y los resultados experimentales permiten, el diseño y la optimización de reactores, ya que ayudan a describir el patrón de flujo mediante la solución de las ecuaciones de Navier-Stokes (NS), para flujo laminar, y ecuaciones NS promediadas por Reynolds para flujo turbulento, combinándolas con sus ecuaciones de continuidad correspondientes [6]. Sin embargo, en los procesos electroquímicos que involucran el manejo y generación de gases [7, 8], el diseño y la optimización, usando simulaciones CFD, no están plenamente establecidas debido al comportamiento complejo de la mecánica de fluidos y a la falta de modelos matemáticos para describir y predecir el patrón de flujo de estos procesos electroquímicos [9, 10].

Actualmente, el modelado de reactores electroquímicos con generación de gas se realiza con un enfoque de flujo burbujeante que considera un modelo con dos fluidos, el cual ha demostrado ser un enfoque efectivo y preciso para el modelado de electrólisis en convección natural [9]. Según la teoría, en el modelado de dos fluidos, cada fase se formula a través de dos conjuntos independientes de ecuaciones de conservación, las

cuales contienen términos para el equilibrio de masa, momento y energía. Dichas ecuaciones consideran a los dos fluidos coexistiendo en el volumen del sistema, y la fracción de volumen se usa para distinguir cada fase. Sin embargo, estos modelos no toman en cuenta los efectos de la evolución de gas sobre los electrodos, los efectos de la tensión superficial entre las fases y la interacción burbuja-burbuja, por lo que existen discrepancias entre el trabajo experimental y el simulado [11, 12].

El presente trabajo estudia el comportamiento y rendimiento de un reactor electroquímico de placas paralelas (promisorio para la generación de energía, remoción de contaminantes y electrocloración), mediante el estudio de los fenómenos de transporte durante la operación de dicho reactor. Los factores considerados en este estudio fueron, la hidrodinámica, el transporte de masa y la distribución de corriente en condiciones de flujo monofásico y bifásico; así como el efecto que pueden tener diferentes geometrías de electrodo y áreas activas, en el rendimiento del reactor.

Hipótesis.

El estudio de los fenómenos de transporte involucrados en los procesos electroquímicos, permitirá caracterizar el entorno de reacción, determinar el efecto de la geometría del distribuidor de flujo, establecer la configuración de electrodos y definir el área activa para evaluar rendimiento de un reactor electroquímico operado en condiciones de flujo monofásico y bifásico.

Objetivo general del proyecto de investigación.

Caracterizar el entorno de reacción de un reactor electroquímico operado en condiciones de flujo monofásico y bifásico, mediante un estudio teórico-experimental, tomando como base análisis hidrodinámicos, de transporte de masa y de distribución de corriente primaria y secundaria.

Objetivos particulares.

A continuación, se presentan los objetivos particulares del presente proyecto de investigación:

- Construir un prototipo de reactor electroquímico a escala piloto con diferentes configuraciones de distribuidores de flujo, mediante herramientas de impresión 3D.
- Evaluar diferentes configuraciones de pilas de electrodos en el reactor electroquímico usando el distribuidor de flujo con la mejor respuesta hidrodinámica y de transporte de masa.
- Modelar numéricamente la hidrodinámica monofásica, el transporte de masa y la distribución de corriente primaria y secundaria en el reactor electroquímico con diferentes geometrías de distribuidores de flujo y pilas de electrodos.
- Validar la simulación numérica monofásica mediante curvas DTR, perfiles de velocidad, transporte de masa y distribución de corriente.
- Implementar una configuración de electrodos segmentados en el reactor electroquímico.
- Modelar la hidrodinámica bifásica del reactor electroquímico.
- Obtener curvas DTR, de cobertura de burbujas y de transporte de masa en el reactor electroquímico operado en condiciones de flujo bifásico.
- Comparar los resultados obtenidos con los reportados en la literatura para reactores electroquímicos en condiciones de operación similar.

SECCIÓN 1:

**ESTUDIO DEL FLUJO MONOFÁSICO DE UN REACTOR
ELECTROQUÍMICO DE PLACAS PARALELAS.**

I INTRODUCCIÓN.

Los reactores electroquímicos en términos de su modo de operación se categorizan en: continuo, lotes (en inglés batch) o batch con recirculación. Se han utilizado diferentes diseños de reactores continuos en procesos electroquímicos dependiendo de la cinética del electrodo, la termodinámica, la conversión y el rendimiento [13].

El diseño de los reactores electroquímicos se enfrenta a retos en vista de las exigencias modernas. Se prevén desarrollos futuros, como nuevas formas y materiales de electrodos, nuevos procesos electroquímicos, sinergia con el procesamiento sostenible y una revisión de los procesos convencionales y tradicionales [14].

La caracterización de los reactores electroquímicos se puede realizar experimentalmente, pero los experimentos son costosos y requieren de tiempos prolongados de trabajo [15]. Las técnicas CFD ha facilitado el diseño, la caracterización y el escalamiento de este tipo de unidades de proceso [14]. En la literatura se encuentran reportados trabajos que han utilizado técnicas CFD para modelar la hidrodinámica, la transferencia de masa y calor, y la distribución de corriente y potencial en reactores electroquímicos para diferentes fines industriales [14].

El incremento en el uso de los procesos electroquímicos tradicionales requiere caracterizar y modelar los reactores electroquímicos con el fin de evaluar y mejorar sus componentes. Los reactores electroquímicos diseñados adecuadamente garantizan eficiencias de corriente altas y consumos de energía bajos. El modelado teórico de estas unidades de proceso juega un papel importante para diseñar la geometría y el tamaño correcto de los componentes del reactor, el tipo y la longitud de los electrodos, los promotores de turbulencia, los distribuidores de flujo, etc. Además, la caracterización experimental y el modelado de la hidrodinámica, la transferencia de masa y calor, y las distribuciones de potencial-corriente, permiten determinar las condiciones óptimas de operación (densidad de corriente, caudal de electrolito, tiempo de residencia, concentración inicial y la temperatura).

En la presente sección se muestran los resultados de la evaluación del efecto de dos tipos de distribuidores de flujo y tres configuraciones de electrodo en un reactor modular de laboratorio, utilizando herramientas de impresión 3D. A través de estudios de hidrodinámica (perfiles de velocidad, visualización del flujo, caída de presión),

distribución de corriente primaria, y transferencia de masa, se describirán cualitativa y cuantitativamente, la influencia y el papel de las configuraciones en el rendimiento del reactor. Además, se realizó un estudio de distribución de corriente secundaria para evaluar la viabilidad de diferentes configuraciones de electrodo con fines de electrocloración.

II JUSTIFICACIÓN.

La ingeniería electroquímica tiene un papel importante en áreas tales como la remediación de medios contaminados, la mejora de procesos industriales (cloro-álcali, electrodiálisis, electrodeposición, etc.) y la obtención de energía. Estas áreas temáticas están presentes en una amplia y vital gama de sectores productivos, por lo que es importante mejorar el rendimiento de las unidades de proceso (reactores electroquímicos) que se han utilizado.

III ANTECEDENTES.

3.1 Fenómenos de transporte involucrados en el estudio monofásico de reactores electroquímicos.

El rendimiento y la eficiencia de los reactores electroquímicos dependen de los fenómenos de transporte que ocurren, los cuales están relacionados con la hidrodinámica y la transferencia de masa. Sin embargo, en la práctica es difícil cuantificar y correlacionar estos fenómenos de transporte, con el rendimiento del reactor (por ejemplo campos de velocidad, gradientes de concentración locales, distribuciones de corriente terciarias, entre otros), por lo que es necesario representar estos fenómenos de transporte mediante modelos matemáticos que permitan describir el funcionamiento del reactor electroquímico [16].

Algunos de los fenómenos involucrados en el comportamiento del reactor electroquímico son termodinámicos, cinéticos electródicos, hidrodinámicos, de masa, así como distribución de corriente y potencial [6].

3.1.1 Hidrodinámica en reactores electroquímicos.

3.1.1.1 Visualización directa del flujo.

Las técnicas de visualización se clasifican en métodos experimentales y métodos de visualización asistida por computadora. Con el progreso computacional, su uso se ha mejorado mediante el procesamiento de imágenes.

El método más utilizado experimentalmente para visualizar el flujo dentro de un sistema es la inyección de un trazador (colorante de alto peso molecular), filmando el camino del trazador con una cámara digital [17].

3.1.1.2 Distribución de tiempos de residencia (DTR).

En la literatura, se considera que los reactores electroquímicos funcionan ya sea como flujo pistón (sus siglas en inglés, PFR) o reactor de tanque con mezcla perfecta (sus siglas en inglés, CSTR). Sin embargo, en muchas ocasiones no se cumplen dichos límites ideales, por lo que es necesario cuantificar el grado de mezclado, el cual puede dividirse en micromezclado y macromezclado. El micromezclado se refiere al grado de mezcla entre moléculas individuales [18]. El macromezclado informa sobre los tiempos de retención dentro de una unidad de proceso, por lo que en los reactores electroquímicos se busca que el macromezclado se lleve a cabo de una manera uniforme.

La técnica experimental más utilizada para caracterizar el macromezclado en reactores electroquímicos es, con curvas de tiempo de residencia (DTR) [19]. A partir de esta técnica es posible obtener la respuesta en el patrón de flujo debido los cambios en el diseño del reactor electroquímico, la magnitud del caudal, las propiedades de las fases y el patrón de contacto entre fases. Las desviaciones de los límites ideales se cuantifican mediante modelos experimentales de flujo no ideal, como los modelos de dispersión de fluido y N-tanques en serie.

La selección del mejor modelo es una cuestión aún abierta a debate, debido a que los parámetros deben tener significado físico. Los modelos con mayor significado físico son aquellos que describen de forma diferencial los fenómenos de dispersión molecular de elementos de fluido. Esta dispersión molecular se encuentra asociada con parámetros cuantitativos llamados coeficientes de dispersión axial (D_{ax}) [19].

3.1.1.3 Estudio de la caída de presión en reactores.

La caída de presión (ΔP) en los reactores electroquímicos es un elemento de interés, debido a que se relaciona con la cantidad de energía necesaria para que la bomba mantenga las condiciones de flujo de operación. A partir de la integración de $\frac{dP}{dx}$ se obtiene que, $x = x_1$, donde la presión es P_1 , hasta $x = x_1 + L$, donde la presión es P_2 , produce:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{P_2 - P_1}{L} \quad (1)$$

y sustituyendo la ecuación (1) en la expresión de la velocidad promedio:

$$v_{\text{prom}} = -\frac{R^2}{8\mu} \left(\frac{dP}{dx} \right) \quad (2)$$

la caída de presión se expresa como:

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \frac{8\mu L v_{\text{prom}}}{R^2} \quad (3)$$

En dinámica de fluidos, ΔP se usa para designar una caída de presión, y por lo tanto es $P_1 - P_2$. Una caída de presión ocasionada por efectos viscosos representa una pérdida de presión irreversible llamada pérdida de presión ΔP_L para destacar que es una pérdida de carga. En la ecuación (3), se observa que la caída de presión es proporcional a la viscosidad μ del fluido y ΔP sería cero si no hubiera fricción. Por lo tanto, la caída de presión de P_1 a P_2 , en este caso se debe solo a efectos del flux de momento molecular [20].

3.1.2 Transporte de masa en reactores electroquímicos.

Los fenómenos electroquímicos nivel interfase (electrodo/electrolito), involucran principalmente tres procesos característicos de las reacciones heterogéneas. El primero es una transferencia de masa, donde las especies deben desplazarse desde el seno de la disolución hacia la interfase. El segundo es una reacción electroquímica en el electrodo, y de forma general, el tercero es un proceso de difusión del producto si es soluble, donde las especies viajan nuevamente al seno de la disolución, con el fin de permitir que otras especies ocupen la superficie del electrodo y reaccionen [21].

Al considerar la reacción: $A + ne^- \leftrightarrow B$, donde las especies A y B son solubles, son las especies transformadas debido a la transferencia de e^- (Fig. 2).

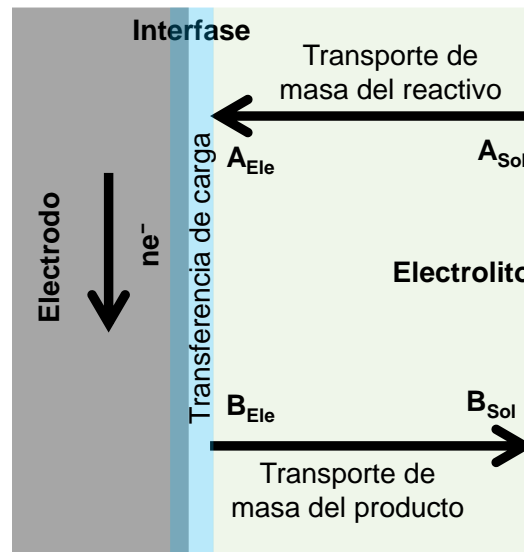


Fig. 2. Etapas principales involucradas en un proceso electroquímico, donde A y B son especies en disolución.

De los tres procesos mencionados anteriormente, aquel cuya velocidad sea menor (proceso más lento), controla el proceso electroquímico. El movimiento de las especies electroactivas, hacia y fuera de la superficie del electrodo, es una parte esencial de los procesos electroquímicos.

Normalmente, se busca que todo el proceso esté controlado por la velocidad con la que las especies llegan o salen del electrodo, es decir, por transporte de masa, ya que de esta manera se alcanza una mayor conversión del reactivo bajo ciertas condiciones hidrodinámicas. El transporte de masa es importante cuando la concentración de la especie electroactiva es baja y se requiere de una alta conversión del reactivo [22].

Independientemente de la condición hidrodinámica establecida en el sistema, el transporte de masa (iones) ocurre por tres mecanismos; difusión, convección y migración.

El fenómeno de difusión se da por un gradiente de potencial químico, y en forma general, del gradiente de concentración de la especie A entre dos puntos del electrolito. Este fenómeno ocurre cuando existe un cambio en la superficie del electrodo, al disminuir la concentración de la especie A en la superficie, en comparación con el seno de la

disolución. De esta manera se genera un gradiente de concentración como fuerza motriz del fenómeno de difusión [23].

La convección es el movimiento de una especie bajo un gradiente de velocidad debido a fuerzas mecánicas. Existe la convección forzada al realizar agitación, bombeo, es decir, todo medio que aporte energía mecánica al sistema. La convección natural se presenta cuando el movimiento del fluido es por diferencias en la densidad entre dos puntos provocadas a su vez por diferencias de temperatura o concentración en un sistema incompresible.

La migración de iones se genera cuando hay un movimiento de especies iónicas debido a un gradiente de potencial (campo eléctrico). Este es el mecanismo responsable del flujo de carga a través del electrolito. Este fenómeno, es despreciable cuando la concentración de la especie electroactiva A es menor, tal que la sumatoria del número de transporte de los otros iones presentes es casi 1.0, (electrolito soporte) [24].

El electrolito soporte tiene beneficios, además de eliminar la disminución del componente de migración, tales como el incremento en la conductividad de la disolución de la celda, lo que mejora el funcionamiento del circuito eléctrico asociado; además, permite reducir la caída óhmica. La presencia de electrolito en exceso hace que la densidad de la solución sea poco dependiente de la presencia de especies electroactivas, inhibiendo así la convección natural.

En los procesos electroquímicos controlados por transporte de masa, el mecanismo más común es la difusión. Sin embargo, en sistemas donde existe un movimiento de electrolito hacia la superficie del electrodo, se genera una combinación de fenómenos, llamada difusión-convección.

3.1.3 Distribución de corriente.

Los reactores electroquímicos presentan distribuciones no uniformes de potencial y densidad de corriente en la superficie de los electrodos. Incluso en situaciones simples la no uniformidad ocurrirá en los bordes y discontinuidades del electrodo. Los problemas de distribución de corriente se dividen en tres categorías: primaria, secundaria y terciaria.

La distribución de corriente primaria es producida en ausencia de reacción electroquímica, es decir, se considera que la superficie del electrodo no está polarizada y no existen gradientes de concentración. La distribución de corriente primaria se

describe por la ecuación de Laplace: $\Delta^2\phi_s = 0$, donde ϕ_s es el potencial en la disolución [25].

Cuando se produce una reacción electroquímica, la superficie del electrodo ya no se puede considerar equipotencial y se debe superar la sobretensión de activación para provocar una reacción adicional. El cambio de potencial del electrodo requerido para inducir un mayor flujo de corriente da lugar a una distribución secundaria de la corriente [26].

Al existir una diferencia de potencial que provoca cambios de concentración significativos de modo que el transporte de masa limite en cierta medida el flujo de la corriente, se produce la distribución de corriente terciaria. La distribución terciaria existe siempre que fluye la corriente, pero a una polarización baja el efecto se puede despreciar [25].

3.2 Números y correlaciones adimensionales.

Experimentos electroquímicos en laboratorio pueden ser diseñados para describir adecuadamente el transporte de masa en una sola dimensión. El eje de dimensión utilizado siempre es perpendicular a la superficie del electrodo y trasado en la dirección x .

El diseño de reactores electroquímicos puede hacerse involucrando números adimensionales (Tabla 1), para obtener una solución general del transporte de masa. La obtención de estos grupos adimensionales es a partir de la aplicación del teorema Pi de Buckingham del análisis dimensional, tomando en cuenta la cantidad de variables originales menos la cantidad de dimensiones fundamentales.

Normalmente estas ecuaciones son expresadas como un producto adimensional de sus variables. Se supone que el transporte de masa está determinado por las variables de velocidad (u), viscosidad cinemática (ν), coeficiente de difusión (D_i), coeficiente de transferencia de masa (k_m) y una longitud característica (l).

Tabla 1. Grupos adimensionales utilizados en el transporte de masa en reactores electroquímicos.

Grupo adimensional	Definición	Significado
Número de Sherwood, Sh	$= \frac{k_m d_{eq}}{D_i}$ (4)	Transporte de materia por convección-difusión
Número de Staton, St	$= \frac{k_m}{u}$ (5)	Transporte de materia por convección forzada
Número de Reynolds, Re	$= \frac{\rho u d_{eq}}{\mu}$ (6)	Flujo de fluido por convección forzada
Número de Grashof, Gr	$= \frac{L^3 g \rho}{\mu^2} \Delta \rho$ (7)	Flujo de fluido por convección natural
Número de Schmidt, Sc	$= \frac{\mu}{D_i \rho}$ (8)	Propiedades de electrolito
Número de Peclet, Pe	$= \frac{uL}{D_i}$ (9)	Flujo de fluido por convección-difusión

El número de Sherwood hace referencia al transporte de materia en condiciones de flujo convectivo forzado. La ecuación (4) puede ser reescrita recordando que el espesor de la capa de difusión de Nernst, δ , se define como

$$\delta = \frac{D_i}{k_m} \quad (10)$$

por lo que el número de Sherwood quedaría,

$$Sh = \frac{d_{eq}}{\delta} \quad (11)$$

Lo que expresa la relación de la longitud característica (d_{eq}) en comparación con el espesor de la capa de difusión de Nernst.

El número de Staton (ecuación 5), que a veces se refiere al número de Sherwood, se define como la relación del coeficiente de transporte de masa respecto a la velocidad característica. Está relacionado con el número de Sherwood a través de la ecuación:

$$Sh = St \cdot Re \cdot Sc \quad (12)$$

El número de Reynolds (ecuación 6), describe el flujo del fluido en sistemas de convección forzada y representa la relación entre las fuerzas de inercia asociadas al flujo y las fuerzas viscosas debido a la resistencia del electrólito en la superficie del electrodo.

El número de Grashof (ecuación 7) caracteriza el flujo de fluido bajo condiciones de convección natural, donde las diferencias de presión debidas a las diferentes densidades proporcionan la fuerza motriz para el movimiento del fluido.

Estas correlaciones proporcionan expresiones para el transporte de materia (a través de Sh) en términos de condiciones de flujo de fluido (con Re , Gr o ambos) y de propiedades del electrólito (Sc). En el caso general de convección difusión,

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Gr^d \cdot Sc^c \quad (13)$$

donde a , b , c y d son constantes que habitualmente se calculan por medio de un análisis empírico de datos experimentales. Existen dos casos límite para la ecuación (13), el primero cuando sólo está presente la convección libre, el efecto del valor de Re es despreciable porque el exponente b tiende a cero, y la expresión queda como,

$$Sh = a \cdot Gr^d \cdot Sc^c \quad (14)$$

El segundo caso, más común, es cuando la convección forzada predomina, el Gr es despreciable ya que el exponente d tiene a cero, y la correlación de transporte de materia se describe de la siguiente forma,

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \quad (15)$$

Los valores de las constantes a , b y d dependen tanto de la geometría del electrodo como de las condiciones de flujo. Por ejemplo, el exponente de Re , b , tiende a ser mayor en flujo turbulento que en flujo laminar. Es común considerar que el exponente del número de Schmidt, c , tiene un valor de $1/3$ [27].

3.3 Dinámica de fluidos computacional (CFD).

La dinámica de fluidos computacional (CFD, por sus siglas en inglés) es el análisis de sistemas que involucran por lo menos tres fenómenos de transporte (momento, energía y masa) [28]. Esta técnica tiene una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo:

- Estudios de aerodinámica e hidrodinámica en aviones, vehículos y barcos.
- Ingeniería de procesos químicos: mezclado, separación y moldeo de polímeros.
- Ingeniería ambiental: distribución de efluentes y contaminantes.

- Ingeniería electroquímica: diseño y optimización de reactores electroquímicos.

El principal objetivo durante un estudio CFD es proporcionar una capacidad comparable a los fenómenos físicos. La disponibilidad de hardware informático de alto rendimiento y la introducción de interfases amigables con el usuario han llevado a un reciente aumento de interés en el CFD, logrando ingresar a la comunidad industrial.

Los códigos CFD se estructuran en torno a algoritmos numéricos que abordan problemas de mecánica de fluidos. Todos los paquetes comerciales de CFD incluyen interfases de usuario para ingresar los parámetros del problema y examinar los resultados [28]. El código CFD contiene tres elementos principales:

- 1) Procesador: consiste en la entrada de un problema de flujo a un programa CFD mediante una interfaz y la posterior transformación de esta en una forma adecuada para el uso del solucionador.
- 2) Solucionador: existen tres técnicas para la solución numérica (diferencia finita, elemento y volumen finito). El algoritmo numérico realiza la integración de las ecuaciones gobernantes de flujo de fluidos sobre todos los nodos de malla generada, posteriormente discretiza las ecuaciones integrales en un sistema de ecuaciones algebraicas y finalmente da solución al sistema de ecuaciones mediante un método iterativo.
- 3) Postprocesador: realiza el procesamiento de los resultados obtenidos por el solucionador. Los principales paquetes CFD están equipados con herramientas versátiles de visualización de datos, incluyendo la generación de campos vectoriales, gráficos de líneas, campos de superficie 2D y 3D, seguimiento de partículas.

Cada algoritmo numérico tiene sus propios patrones de error característicos, por lo cual el CFD no puede ser considerado un sustituto de la experimentación, sino una herramienta adicional para resolver problemas [28].

IV METODOLOGÍA.

4.1 Modelado CFD.

4.1.1 Modelado de la hidrodinámica monofásica del reactor electroquímico en régimen de flujo turbulento.

En la simulación 3D se estudiaron caudales promedio de 1.2, 2.0, 2.8 y 3.6 L/min, obteniendo números de Reynolds de 58,902 – 176,718, los cuales son característicos de un flujo turbulento. La rugosidad de las paredes y la fuerza de gravedad se asumieron con un efecto insignificante.

Bajo condiciones de flujo turbulento, las ecuaciones utilizadas para fluidos incompresibles de acuerdo con la literatura [29–31] son la ecuación de movimiento y la ecuación de continuidad en conjunto con las ecuaciones de cerradura del modelo $\kappa - \varepsilon$:

$$(\nabla \cdot \rho \bar{u} \bar{u}) = -\nabla \bar{P} - \nabla \cdot (\mu + \mu_T)(\nabla \bar{u} + (\nabla \bar{u})^T) + F \quad (16)$$

$$\rho(\nabla \cdot \bar{u}) = 0 \quad (17)$$

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (18)$$

$$\rho(\bar{u} \nabla) \kappa = \nabla \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\kappa} \right) \nabla \kappa \right] + P_\kappa - \rho \varepsilon \quad (19)$$

$$\rho(\bar{u} \nabla) \varepsilon = \nabla \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{\kappa} P_\kappa - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \quad (20)$$

donde \bar{u} es el vector de velocidad promedio, \bar{P} la presión, μ la viscosidad dinámica, ρ la densidad, μ_T es la viscosidad de Eddy, κ es la energía cinética turbulenta, ε es la tasa de disipación de energía turbulenta, P_κ es la producción de energía, y C_μ , $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_κ y σ_ε son coeficientes adimensionales del modelo de turbulencia $\kappa - \varepsilon$. La notación $()^T$ indica la transpuesta de $\nabla \bar{u}$, y no debe ser confundido con un sufijo de turbulencia. En conjunto estas ecuaciones son conocidas como las ecuaciones de Navier-Stokes-Reynolds, promediadas en el tiempo (RANS, por sus siglas en inglés).

Cuando el modelo de turbulencia estándar $\kappa - \varepsilon$ es usado para realizar estudios de simulación CFD, el tratamiento de pared en el software comercial debe estar habilitado. Este tratamiento utiliza funciones de pared basadas en una distribución de velocidad universal en una subcapa viscosa turbulenta, ya que la descripción del movimiento del

fluido en las regiones cercanas a la pared es inaccesible mediante las ecuaciones RANS [32].

Para resolver las ecuaciones 16-20, se utilizaron las siguientes condiciones a la frontera:

- Una velocidad normal a la entrada, $\bar{\mathbf{u}} \cdot \bar{\mathbf{n}} = U_0$. Donde $\bar{\mathbf{n}}$ es el vector normal unitario, U_0 es la velocidad a la entrada.
- Una tensión normal igual a la presión de entrada, $[-\bar{P}\bar{\mathbf{I}} + (\mu + \mu_t)(\nabla\bar{\mathbf{u}} + (\nabla\bar{\mathbf{u}})^T)]\bar{\mathbf{n}} = -\bar{\mathbf{n}}P_0$. Donde $P_0 = 101.325$ kPa es la presión a la salida de la celda.
- La función de pared basada en la ley logarítmica de la distribución universal de velocidades para la región turbulenta está dada por:

$$u^+ = 5.5 + \frac{1}{0.41} \ln(y^+) \quad (21)$$

donde u^+ es una velocidad adimensional ($= \bar{u}/(\tau_w/\rho)^{0.5}$) y y^+ es una distancia adimensional a la pared ($= y\rho(\tau_w/\rho)^{0.5}/\mu$). En esta distribución, la subcapa viscosa se encuentra en $y^+ \leq 5$, la región turbulenta se considera de $y^+ \geq 30$, y la capa intermedia ($5 \leq y^+ \leq 30$) es una zona de amortiguamiento [32].

La Fig. 3 esquematiza el dominio de simulación y las condiciones de frontera establecidas para el modelado hidrodinámico turbulento en condiciones de flujo monofásico en el reactor electroquímico.

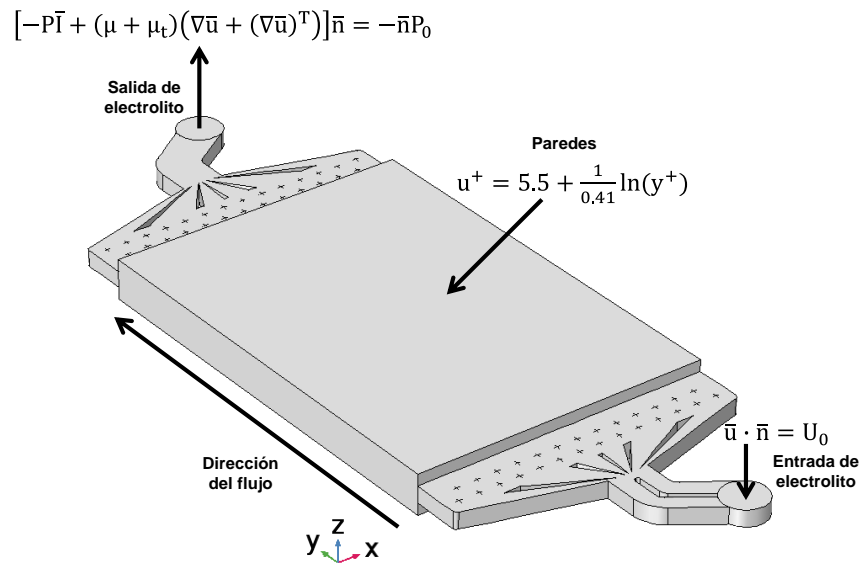


Fig. 3. Dominio de simulación y condiciones de frontera establecidas para el modelado hidrodinámico turbulento del reactor electroquímico en condiciones de flujo monofásico.

4.1.2 Modelado de un trazador en el reactor electroquímico.

La ecuación de difusión-convección en su estado transitorio fue utilizada para modelar un trazador dentro del reactor electroquímico:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i + D_{i,T}) \nabla \bar{C}_i - \bar{u} \cdot \nabla \bar{C}_i \quad (22)$$

donde \bar{u} es determinada a partir de la solución de las ecuaciones (16-20), C_i es la concentración promedio, D_i es el coeficiente de difusión del trazador, y $D_{i,T}$ es la difusividad turbulenta de Eddy. La difusividad de Eddy puede ser determinada a partir del número de Schmidt turbulento ($Sc_T = \frac{\mu_T}{\rho D_T}$) descrito por el modelo de Kays-Crawford [33].

Considerando condiciones de mezclados perfecto antes de la salida y entrada del reactor, las condiciones iniciales y de frontera son:

- Antes de la inyección del trazador a un tiempo de $t = 0$, $C_i(x, y, z) = 0$
- A la entrada se estableció una concentración de, $C_i = \frac{C_0 y(t)}{y(t=0)}$, donde c_0 es la concentración inicial del trazador. Con el fin de simular la inyección del trazador en un instante de tiempo, se empleó una función de pulso Gaussiano: $y(t) = \frac{e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$, donde σ es la desviación estándar y t es el tiempo [34].
- En la salida y en las paredes del reactor, se estableció una condición de cero flux difusivo, $D\nabla C_i = 0$.

La Fig. 4 esquematiza el dominio de simulación y las condiciones de frontera establecidas para el modelado de un trazador dentro del reactor electroquímico a partir de la ecuación de difusión-convección en su estado dependiente del tiempo.

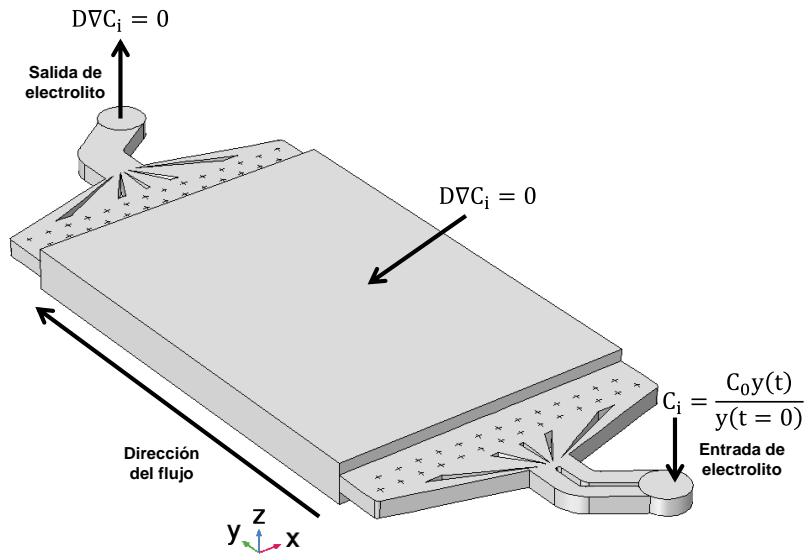


Fig. 4. Dominio de simulación y condiciones de frontera establecidas para el modelado de un trazador en el reactor electroquímico.

4.1.3 Modelado del transporte de masa en el reactor electroquímico en régimen de flujo turbulento.

La ecuación (22) en estado estacionario $[-\bar{u} \cdot \nabla C_i + \nabla \cdot (D_i + D_{i,T}) \nabla C_i = 0]$, es usada para calcular la distribución del transporte de masa sobre la superficie del electrodo, bajo condiciones de corriente límite [31]. La difusividad turbulenta de Eddy puede ser determinada por una analogía entre los fenómenos de transporte. Asumiendo que la difusividad de Eddy para el calor y para la masa son iguales, los números adimensionales del modelo de turbulencia Prandtl y Schmidt (Sc_T) también son iguales, y el modelo de turbulencia de Kays-Crawford para transferencia de calor puede ser usado en terminos de Sc_T , Ec. (23).

$$Sc_T = \left[\frac{1}{2Sc_{T\infty}} + \frac{0.3}{\sqrt{Sc_{T\infty}}} \frac{\mu_T}{\rho D_i} - \left(0.3 \frac{\mu_T}{\rho D_i} \right) \left(1 - \exp\left(\frac{\rho D_i}{0.3 \mu_T \sqrt{Sc_{T\infty}}} \right) \right) \right]^{-1} \quad (23)$$

donde $Sc_{T\infty} = 0.85$ [35].

El estudio de los coeficientes de transporte de masa es importante para el diseño de reactores electroquímicos ya que dependen de la hidrodinámica dentro del reactor, por lo tanto, la solución de la ecuación (22) se realizó en condiciones de estado estacionario, con las siguientes condiciones de frontera:

- $C_i = C_0$, a la entrada del reactor.
- $\bar{n} \cdot (-D_i \nabla C_i) = 0$, a la salida del reactor (flux convectivo).
- $C_{i,w} = 0$, en la superficie del electrodo.
- $\bar{n} \cdot (-D_i \nabla C_i + \bar{u} C_i) = 0$, en el resto de las paredes (paredes aisladas).

La Fig. 5 esquematiza el dominio de simulación y las condiciones de frontera establecidas para el modelado del transporte de masa en estado estacionario.

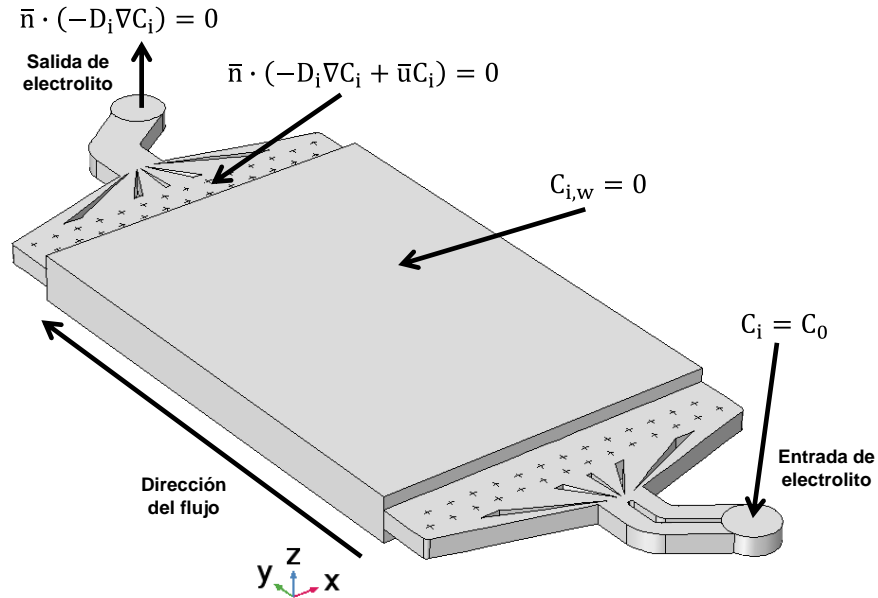


Fig. 5. Dominio de simulación y condiciones de frontera para el modelado del transporte de masa en estado estacionario.

4.1.4 Modelado de la distribución de corriente primaria y secundaria en el reactor electroquímico.

El flux de una especie con carga se debe a la migración en un campo eléctrico, la difusión en un gradiente de concentración y la convección con la velocidad del fluido. La densidad de corriente, J , en cualquier punto dentro del reactor electroquímico es determinada a partir del gradiente de potencial local, ϕ , de acuerdo con la Ley de Ohm [25]:

$$J = -k \nabla \phi \quad (23)$$

donde k es la conductividad del electrolito. Al despreciar términos convectivos y aplicando la ley de electroneutralidad en la superficie del electrodo al realizar un balance

de cargas, la distribución de potencial en el electrolito es descrita por la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (24)$$

Dependiendo de las características de las condiciones de frontera en el cátodo, tres modelos de distribución de corriente pueden ser especificados. Para la distribución de corriente primaria, las condiciones a la frontera en el cátodo, y en las paredes aisladas son las siguientes.

$$\phi = V_a \quad (25)$$

$$\phi = V_c \quad (26)$$

$$-k \frac{\partial \phi}{\partial \xi} = 0 \quad (27)$$

donde V_a y V_c son los potenciales de la superficie del ánodo y el cátodo, respectivamente, los cuales se consideran iguales que los potenciales de la solución adyacente a cada electrodo y ξ es normal a la superficie del cátodo, si la reacción principal es la reducción electroquímica. En la práctica, el potencial de la solución adyacente al electrodo corresponde al potencial de circuito abierto.

La distribución de corriente primaria asume que tanto la transferencia de carga como las condiciones de transporte másico son insignificantes, el aspecto principal que determina la distribución de la corriente es la resistencia óhmica dentro del reactor. La reacción electroquímica en el electrodo de trabajo se considera reversible y la distribución de la corriente primaria depende únicamente de la geometría del reactor electroquímico [36].

La distribución de corriente secundaria se puede obtener cuando la reacción electroquímica en el electrodo de trabajo depende exclusivamente de la transferencia de carga y el gradiente de concentración es insignificante. Se supone que la concentración de la especie en la superficie del electrodo de trabajo (c) es similar a la del seno de la disolución (c_b). Bajo estas condiciones, la densidad de corriente local se puede relacionar con el sobrepotencial local, η , en el electrodo. El sobrepotencial es la diferencia entre el potencial del electrodo aplicado y el potencial de la solución adyacente al electrodo:

$$\eta = V - \phi_0 \quad (28)$$

El sobrepotencial se relaciona con la magnitud de la densidad de corriente local a través de la aproximación de Tafel:

$$J = -j_0 \left(\frac{c}{c_b} \right) \exp \left(\frac{-\eta}{b_c} \right) \quad (29)$$

donde j_0 es la densidad de corriente de intercambio, b_c es la pendiente catódica de Tafel, y η es el sobrepotencial sobre el electrodo. Para el modelo de distribución de corriente secundaria, las condiciones a la frontera se expresan como:

Sin flujo de corriente en toda la superficie aislante, Ec. (13).

Si la cinética de Tafel se aplica al electrodo de trabajo en condiciones controladas de transferencia de carga:

$$-k \frac{\partial \phi}{\partial \xi} = -j_0 \exp \left(\frac{-\eta}{b_c} \right) \quad (30)$$

donde ξ es la normal a la superficie del electrodo. La reacción del contra electrodo se asume como una densidad de corriente aplicada constante:

$$-k \frac{\partial \phi}{\partial \xi} = -j_{AVE} \left(\frac{A_{WE}}{A_{CE}} \right) \quad (31)$$

donde j_{AVE} es la densidad de corriente promedio en el electrodo de trabajo, y A_{WE}, A_{CE} son las áreas del electrodo de trabajo y el contraelectrodo, respectivamente. En la práctica, la densidad de corriente promedio es la densidad de corriente aplicada entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

La Fig. 6 esquematiza el dominio de simulación y las condiciones de frontera establecidas para el modelado de a) la distribución de corriente primaria y b) distribución de corriente secundaria.

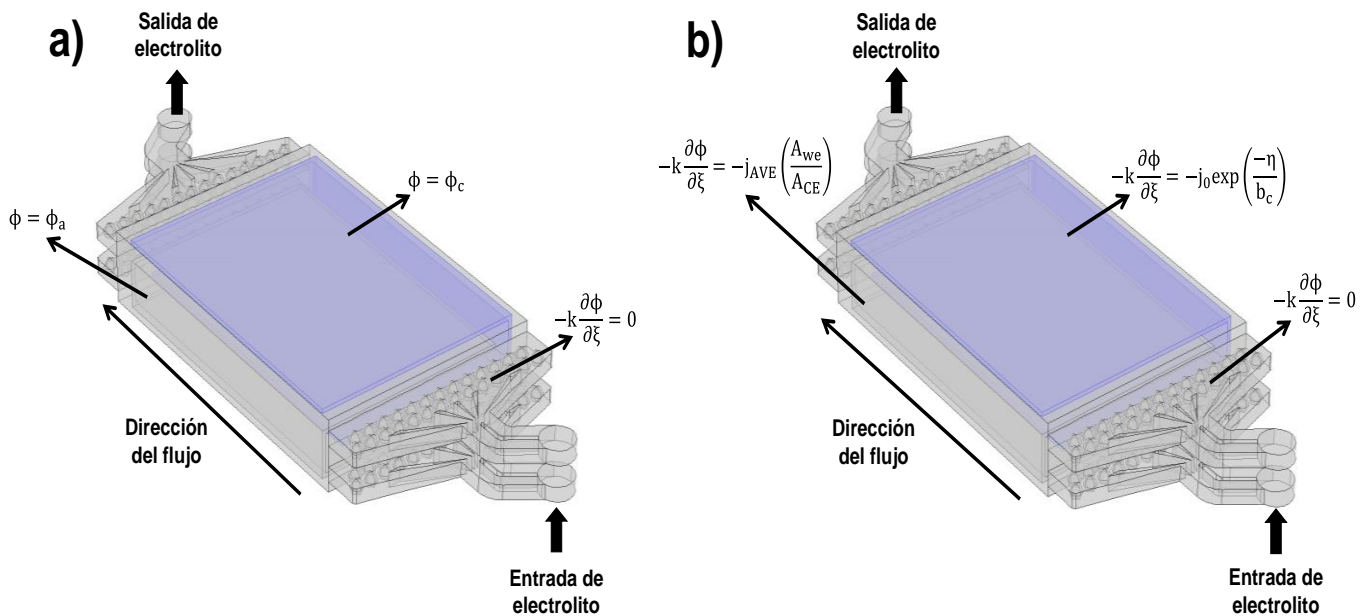


Fig. 6. Dominio de simulación y condiciones de frontera para el modelo de a) distribución de corriente primaria y b) distribución de corriente secundaria.

4.2 Validación experimental del modelado CFD.

Los estudios DTR, visualización de flujo, transporte de masa y caída de presión se realizaron con el fin de validar la simulación. Las pruebas experimentales de visualización se realizaron con una cámara Nikon® D3500 y se compararon con las animaciones obtenidas mediante simulación. Se determinó la corriente límite a diferentes caudales en el reactor electroquímico usando el sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

4.2.1 Materiales y equipos.

Se construyó un reactor electroquímico de placas paralelas, basado en el diseño de una celda comercial ElectroSynCell®, previamente caracterizada [37]. Los distribuidores de flujo y las celdas se construyeron utilizando el software SolidWorks y los archivos creados se convirtieron a un formato adecuado para la impresora 3D Fortus® 450mc. El material utilizado para fabricar la celda de flujo no dividida fue ABS (acrilonitrilo butadieno estireno). Acero inoxidable recubierto de grafito grado industrial proporcionado por Grupo Rooe S.A de C.V. [38]. se utilizó como ánodo, mientras que láminas de acero inoxidable 316 se consideraron como cátodos. El diagrama esquemático de la celda y el circuito hidráulico usado para las pruebas de DTR, visualización de flujo, transporte de masa y caída de presión se muestra en la Fig. 7. El circuito hidráulico constó de un

depósito de 20 L fabricado en PVC y una bomba centrífuga Drive Magnético® calibrada en 1/15 HP y 3200 rpm. La energía se suministró mediante una fuente de poder EZ GP-4303DU/TP (corriente máxima 25 A), y la temperatura en los recipientes se mantuvo a temperatura ambiente (20 a 28 °C).

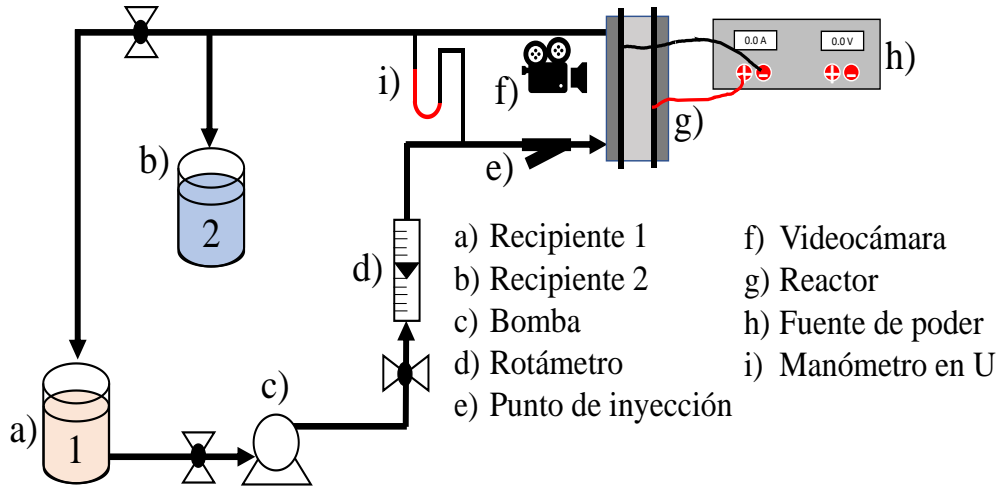


Fig. 7. Diagrama del circuito implementado para las pruebas DTR, visualización de flujo, obtención de corriente límite y caída de presión.

La geometría de distribuidores de flujo a la entrada y salida se diseñó y estableció mediante simulación CFD para lograr una distribución homogénea del flujo dentro del reactor de placas paralelas, el cual fue el dominio de simulación. La Fig. 8 muestra la geometría del compartimento con los distribuidores diseñados (bifurcado y canalizado). La mejor geometría de distribuidor de flujo se utilizó para el estudio de la configuración de stack descrita más adelante.

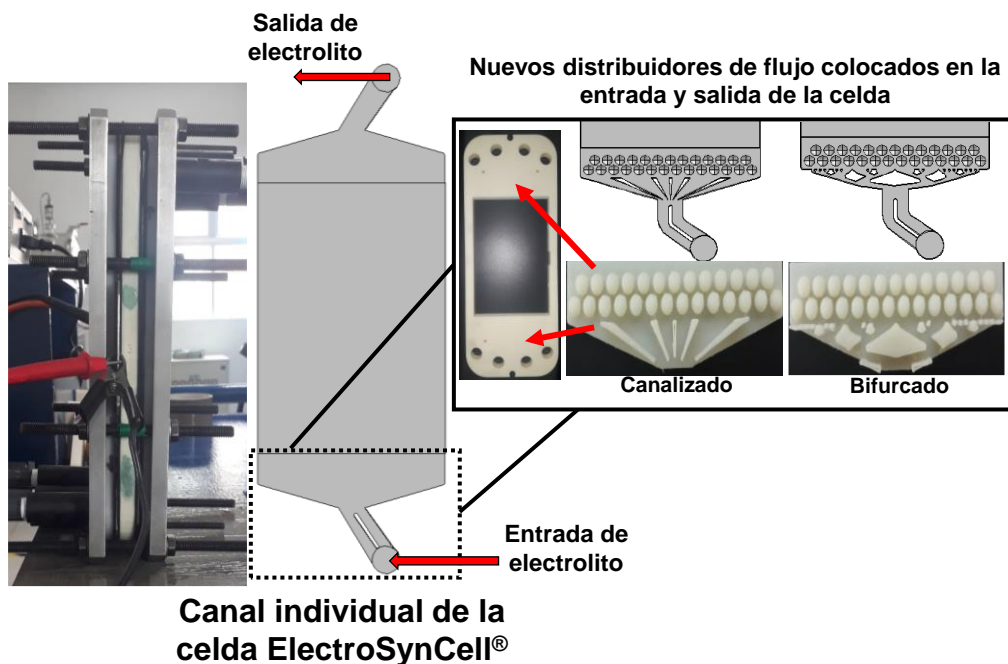


Fig. 8. Detalles y dominio de simulación establecido para el estudio CFD y la caracterización experimental del reactor ElectroSynCell®, los electrodos fueron conectados en una configuración monopolar.

4.2.2 Pruebas de visualización de flujo.

Pruebas de visualización se desarrollaron con el fin de comparar los resultados teóricos de CFD con los patrones de flujo experimentales dentro del reactor electroquímico, conteniendo una placa paralela simple. Se inyectó 1 mL de trazador de color (azul de metileno, 10 g/L, $D_i = 6.74 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) a 5 cm antes de la entrada del reactor. Para visualizar el flujo dentro del canal del reactor se construyó un marco transparente a partir de una lámina de policarbonato. Las pruebas de visualización se realizaron a diferentes caudales de 1.2, 2.0, 2.8 y 3.6 L/min.

4.2.3 Distribución de tiempos de residencia.

Las curvas DTR se determinaron mediante un método conductimétrico, el cual consistió en registrar la evolución dinámica de la concentración del trazador a la salida del reactor. El trazador (5 mL de una disolución 5 M de NaCl) se inyectó a 5 cm de la entrada en el tubo Masterflex® al comienzo del experimento. La inyección del electrolito tomó entre 0.5 y 1 s, por lo que, se consideró instantáneo. La conductividad a la salida se registró utilizando un multiparámetro Hanna Instruments® HI 2550 y se registraron mediante un módulo de adquisición de datos. Los experimentos fueron realizados por

Las siguientes páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021.