



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

**MODELADO Y CARACTERIZACIÓN  
HIDRODINÁMICA DE CELDAS DE FLUJO  
REDOX CON ELECTRODOS  
TRIDIMENSIONALES PARA SU APLICACIÓN  
EN SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE  
ENERGÍA**

Tesis presentada por:

**Ing. Juan José Rivera García**

Para obtener el grado de:

**Maestro en electroquímica**

**FEBRERO 2023**



## RESUMEN

En este proyecto, se realizaron pruebas de distribución dinámica de la celda Eco-cell en caudales de alimentación de 40, 60, 80, 100 y 120 ml min<sup>-1</sup> con distintas geometrías de electrodo de trabajo: bidimensional (placa de carbón) y tridimensional poroso (fieltro de carbón). Se pudo observar zonas de alta velocidad y zonas de baja velocidad dentro de la celda mediante la observación del trazador y simulación de la distribución del flujo y mediante distribuciones de tiempos de residencia DTR adimensional que la mayoría de la materia tiende salir antes de tiempo del reactor, siendo notable en la geometría tridimensional porosa debido a las zonas libres del reactor y la otra parte de la materia que queda estancada en las zonas estancadas.

Las caídas de presión en el reactor aumentan proporcionalmente a mayor caudal de alimentación al reactor. No obstante, el reactor con el fieltro de carbón obtiene mayores caídas de presión por la tortuosidad de la geometría.

Para el cálculo de la transferencia de masa se realizaron pruebas electroquímicas mediante galvanometría con una solución acuosa de sulfato de sodio 0.5 M, ferrocianuro de potasio 15 mM y ferricianuro de potasio 5 mM el reactor Eco-cell. Con electrodo de fieltro de carbón se obtuvieron mayores corrientes eléctricas que en la placa de carbón debido al área de la superficie tridimensional de electrodo. Por otro lado, el coeficiente de transferencia de masa en esta geometría es menor al electrodo de placa debido a que gran parte de la superficie del electrodo de fieltro no era aprovechado por causa de las zonas estancadas dentro del reactor por lo que existe la oportunidad de implementar cambios en la estructura del reactor para mejorar ese fenómeno, tal como añadir difusores de flujo.

## ABSTRACT

In this work it was carried out the dynamic distribution tests in an Eco-cell reactor with different kind of geometries of working electrodes with inlet stream of 40, 60, 80, 100 and 120 ml min<sup>-1</sup>. These electrode geometries consist of two types: bidimensional (carbon plate) and porous three-dimensional (carbon felt). It could be observed zones inside the reactor where a different velocity of fluid which affects the performance of the cell's dynamics such as channelings and dead zones. With the normalized time residence distribution, it was possible to find that most of the matter tends to come out quick from the reactor, being the carbon felt the most affected by this phenomenon because the matter gets slower inside the carbon felt.

Drop pressures were calculated and the results indicate that it increases proportionally at higher reactor inlet flows. However, the reactor with carbon felt as electrode, causes to increase the pressure drop because of the tortuosity of its three-dimensional geometry.

To calculate the mass transfer coefficient, it was necessary to carry out electrochemical tests by the galvanometry method with an aqueous solution of 0.5 M sodium sulfate, 15 mM potassium ferrocyanide and 5 mM potassium ferricyanide in the Eco-cell reactor. It was notice that Eco-cell with the carbon felt electrode had more electrical current than the carbon plate because of its big face area. Nonetheless, the mass transfer coefficient of the carbon felt was less than carbon felt because some areas of the electrode were not making contact with the electrochemical species inside the reactor so can be the opportunity to change the reactor structure to improve this phenomenon.

# ÍNDICE

INTRODUCCIÓN .....	1
JUSTIFICACIÓN .....	3
HIPÓTESIS .....	4
OBJETIVOS .....	5
1. MARCO TEÓRICO .....	6
1.1. Tipos de almacenamiento de energía .....	6
Bancos de energía mecánicos.....	6
1.2. Fundamentos y características de los bancos de energía RFB .....	8
1.3. Potencial de celda.....	11
1.4. Reactor electroquímico .....	14
1.5. Distribución de tiempos de residencia (DTR).....	15
1.6. Fenómenos de transporte de masa.....	18
1.7. Modelación matemática a los sistemas RFB .....	20
2. METODOLOGÍA .....	22
2.1. Experimentación .....	22
2.1.1. Dimensiones y electrodos de la celda Eco-cell .....	22
2.1.2. Distribución de flujo en en celda Eco-cell .....	26
2.1.3. Caracterización de distribución de tiempos de residencia.....	27
2.1.4. Caracterización de transporte de masa .....	28
2.1.5. Caída de presión.....	29
2.2. Simulación CFD.....	30
2.2.1. Simulación de distribución de tiempos de residencia.....	30
2.2.2. Simulación de transporte de masa .....	32
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	34
3.1. Distribución de flujo.....	34
3.2. Experimentación y simulación de distribución de tiempos de residencia en electrodo bidimensional y tridimensional poroso .....	38
3.3. Caídas de presión experimental de celda Eco-cell en distintas geometrías.....	41
3.4. Caracterización de transporte de masa. ....	43
4. CONCLUSIONES .....	47
5. PERSPECTIVA .....	48
6. REFERENCIAS .....	49

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Celda galvánica con tres electrodos. Los electrones fluyen del electrodo de trabajo hacia el contraelectrodo. El diferencial de potencial de celda es medido con un electrodo de referencia normal de hidrogeno.....	9
<b>Figura 2.</b> Tiempo de descarga vs. energía que los sistemas pueden almacenar.....	10
<b>Figura 3.</b> Esquema general sistema general de RFB .....	11
<b>Figura 4.</b> Costos normalizados de los componentes de un stack de una batería RFB por la potencia capacidad energética.....	13
<b>Figura 5.</b> Esquema de un reactor PFR.....	14
<b>Figura 6.</b> Tipos de flujo no ideales.....	16
<b>Figura 7.</b> Diagrama de medición de DTR en un reactor.....	17
<b>Figura 8.</b> Dimensiones y estructura de la celda Eco-cell.....	22
<b>Figura 9.</b> Electrodo de la celda Eco-cell.....	23
<b>Figura 10.</b> Elementos que componen a la celda Eco-cell.....	24
<b>Figura 11.</b> a) Elementos que componen a la celda Eco-cell con fieltro de carbón y b) vista isométrica de la posición el fieltro dentro del espaciador.....	25
<b>Figura 12.</b> Diagrama de instalación de la celda para la toma visual de perfil de velocidades.....	26
<b>Figura 13.</b> Diagrama de circuito hidráulico y demostración de la celda Eco-cell para el registro de concentración de trazador mediante conductimetría.....	27
<b>Figura 14.</b> Solución acuosa de sulfato de sodio 0.5 M, ferrocianuro de potasio 15 mM y ferricianuro de potasio 5 mM.....	28
<b>Figura 15.</b> Diagrama de circuito eléctrico (izquierda) y circuito hidráulico de electrolito (derecha) de la celda Eco-cell para el registro de la corriente eléctrica en la celda.....	29

<b>Figura 16.</b> Armado de sistema hidráulico para la determinación de la caída de presión de la celda Eco-cell para el electrodo de placa y electrodo poroso.....	30
<b>Figura 17.</b> Perfiles de velocidad en electrodo bidimensional de celda Eco-cell con un caudal de alimentación de a) 40 ml min <sup>-1</sup> , b) 60 ml min <sup>-1</sup> , c) 80 ml min <sup>-1</sup> , d) 100 ml min <sup>-1</sup> y d) 120 ml min <sup>-1</sup> .....	34
<b>Figura 18.</b> Simulación de perfiles de velocidad en electrodo bidimensional de la celda Eco-cell con un caudal de alimentación de a) 40 ml min <sup>-1</sup> , b) 60 ml min <sup>-1</sup> , c) 80 ml min <sup>-1</sup> , d) 100 ml min <sup>-1</sup> y d) 120 ml min <sup>-1</sup> .....	35
<b>Figura 19.</b> Vista de perfil de la celda Eco-cell con un electrodo bidimensional (a) y electrodo tridimensional poroso (b) a 100 ml min <sup>-1</sup> .....	36
<b>Figura 20.</b> Vista Frontal (izquierda) y lateral (derecha) de perfiles de velocidad en electrodo tridimensional poroso con un caudal de alimentación de a) 40 ml min <sup>-1</sup> , b) 60 ml min <sup>-1</sup> , c) 80 ml min <sup>-1</sup> , d) 100 ml min <sup>-1</sup> y d) 120 ml min <sup>-1</sup> .....	37
<b>Figura 21.</b> Resultados de la curva de distribución de tiempos de residencia adimensional en celda Eco-cell con electrodo bidimensional.....	39
<b>Figura 22.</b> Resultados de la curva de distribución de tiempos de residencia adimensional en celda Eco-cell con electrodo tridimensional poroso.....	40
<b>Figura 23.</b> Comparaciones experimentales de las caídas de presión de electrodos de distintas geometrías de los electrodos en celda Eco-cell.....	42
<b>Figura 24.</b> Resultados de las curvas de corriente contra potencial de la celda Eco-cell con electrodos de placa de carbón (bidimensional) y fieltro de carbón (tridimensional) en una solución acuosa de sulfato de sodio 0.5 M, ferrocianuro de potasio 15 mM y ferricianuro de potasio 5 mM a distintos caudales.....	43
<b>Figura 25.</b> Curvas de densidad de corriente contra potencial de los electrodos de placa de carbón y fieltro de carbón en celda Eco-cell.....	45

## ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** Características de los electrodos de trabajo.....24

**Tabla 2.** Comparación entre coeficiente de transferencia de masa entre el electrodo de placa de carbón y fieltro de carbón.....46



# INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de la celda galvánica y sumado al interés de crear dispositivos electrónicos portátiles, ha llevado a la electroquímica a ganar relevancia para el estudio de la transformación de la materia y energía través de reacciones espontaneas y de reacciones reversibles que hicieron posible los acumuladores. Este último llevó a buscar formas en las cuales se pueda acumular energía suficiente para determinadas aplicaciones, como aumentar el tiempo de vida de una batería y la cantidad de ciclos de recarga. Hoy en día, es imposible imaginar un mundo sin esta tecnología pues prácticamente se encuentra desde cada aparato electrónico que facilitan nuestras tareas cotidianas y de bancos de energía que suministran un respaldo de energía para procesos de alta demanda como puede ser para uso doméstico como industrial.

Actualmente, la producción de energía eléctrica a través de energías renovables ha sido tendencia para la disminución del consumo de las energías no renovables. Por si fuera poco, las emisiones de CO<sub>2</sub> lideran una de los principales problemas contribuyendo un 78% del total de gases invernadero [1]; tan solo en México, gran parte de producción de energía eléctrica en el 2011 se produjo en las plantas termoeléctricas con un 81.24%, mientras que para las renovables solo se generó 12.84% en energía hidráulica y 0.04% en energía eólica [2]. Sin embargo, el suministro eléctrico de las energías renovables es intermitente, por lo que es necesario contar con bancos de energía que no solo puedan mantener un lapso de suministro de energía, sino que puedan tener la ventaja de tener un rango de capacidad energética a suministrar. Algunos países han implementado iniciativas para el desarrollo de nuevas fuentes de energía. En Estados Unidos, el objetivo es alcanzar un 12% de producción total en fuentes renovables en el 2020, mientras que en Europa se ha trazado una meta de sobrepasar el 20% de producción [3].

Las baterías de flujo redox (Redox Flow Battery, RFB) son celdas electroquímicas de sistema abierto que constan de dos compartimentos divididos por una membrana, en los que se hace fluir una solución electrolítica la cual consiste en pares redox. Su uso es muy conveniente como banco de almacenamiento de energía por su versatilidad para una

demanda energética dentro de la industria energética, sumando así a las energías renovables una solución frente a las intermitencias de este tipo de energías.

Este tipo de sistemas aun presentan una gran área de oportunidad debido a la interacción iónica de la interfaz electrodo-electrolito, el tipo de material de los electrodos, difusión dentro de la interacción hidrodinámica del caudal del electrolito, etc. El fin de la innovación ha sido optimizar su producción y almacenamiento energético, así como disminuir el costo de inversión y extender su vida útil. Algunos trabajos han propuesto un aumento en el área electroactiva de los electrodos, proponiendo mallas o fieltros (electrodos porosos) cuya arquitectura permite una mayor área de superficie por volumen ocupado.

Sin embargo, integrar estos electrodos tridimensionales requiere de una comprensión de estudio de los efectos hidrodinámicos producidos por este tipo de estructuras, por lo que es útil conocer y comprender el comportamiento del flujo del líquido a lo largo del canal de la celda a través de ecuaciones de transporte de momentum y masa. Esta información brinda una mejor perspectiva que permita entender y mejorar el desempeño, así como realizar proyectos a mayor escala o cambios de dimensión del sistema. Gracias a la ventaja de herramientas de Software de dinámica de fluidos computacional CFD (*Computational Fluid Dynamics*) permite estudiar estos fenómenos hidrodinámicos a través de ecuaciones de transferencia de masa y de momentum, permitiendo conocer características de difusión y corriente límite en celdas de flujo redox.

En este trabajo, se compararán dos celdas RFB Eco-cell: uno con electrodo bidimensional de carbón y otro con un electrodo de fieltro de carbón. Se realizaron estudios de tiempo de residencia entre ambos tanto experimentalmente como en simulación mediante una herramienta de CFD. También, se llevaron a cabo estudios de coeficiente de transporte de masa de las especies electroquímicas experimentalmente mediante galvanometría de ambas geometrías.

## JUSTIFICACIÓN

Actualmente, las energías renovables son una alternativa de producción de energía eléctrica a partir de fuentes naturales, ofreciendo una auto sustentabilidad energética a diferencia de las plantas de producción de energía a partir de fuentes fósiles. Aunque la generación de energía de estas fuentes es intermitente, la implementación de las baterías de flujo redox ha demostrado ser una alternativa realista para el almacenamiento de energía para su posterior uso, con una gran durabilidad, flexibilidad y capacidad de almacenamiento de energía para suplir las necesidades de los sectores que lo requieran.

Sin embargo, se requiere estudios ingenieriles de los aspectos de estos sistemas de almacenamiento para ofrecer un óptimo desempeño. Problemas como la caída de presión siguen presentes en este tipo de sistemas, lo que ocasiona de un mayor consumo de energía por parte de las bombas que transportan el electrolito a la batería, reduciendo la ganancia energética total de la batería. Esto puede ser apreciado con la ayuda de estudios de perfil de velocidades experimentales como computacionales para explicar los fenómenos involucrados, además de caracterizar las caídas de presión en los casos de estudio, lo cual ayudará a implementar estrategias para disminuir los efectos como canalizaciones de flujo y zonas muertas dentro del reactor.

Emplear electrodos tridimensionales tienen la ventaja de una disponibilidad de área de superficie para las especies electrolíticas a diferencia de los electrodos bidimensionales, por lo que realizar estudios de caracterización tal como los perfiles de velocidad, caídas de presión y coeficiente de transporte de masa permiten encontrar áreas de oportunidad a dichas implementaciones tal como mejorar la distribución de las velocidades del flujo y aumentar el transporte de masa de las especies.

La comprensión del transporte de masa del electrolito y de la distribución de potencial en la interfase electrodo-electrolito mediante modelación ofrece ser una forma de entender estos comportamientos a electrodos con geometrías distintas ofreciendo una mejor autonomía y mayor rendimiento energético a través de la caracterización del coeficiente de transporte de masa que ayude a contrastar dichas diferencias entre ambos casos.

## **HIPÓTESIS**

Con el análisis de la modelación computacional en los sistemas RFB se determinará la influencia de los parámetros operacionales, en aspectos ingenieriles como el transporte de masa y distribución de potencial de un reactor electroquímico con el fin de describir aspectos hidrodinámicos, transporte de masa, y reducir las caídas de presión en las baterías de flujo redox.

# OBJETIVOS

## Objetivo general

Evaluar y modelar los fenómenos involucrados en el estudio de transporte de masa y distribución de potencial en la batería Eco-cell.

## Objetivos específicos

- Elaborar un modelo que describa el transporte de masa y distribución de potencial de celda en el reactor Eco-cell.
- Caracterizar de forma experimental la hidrodinámica, transporte de masa y caída de presión en diferentes geometrías de electrodo con el fin de validar el modelo computacional y establecer una mejor configuración y diseño para la celda Eco-cell.
- Caracterizar experimentalmente el tiempo de residencia en el reactor Eco-cell.
- Construir y evaluar el desempeño en un prototipo de batería RFB con el modelo computacional obtenido.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1. Tipos de almacenamiento de energía

Los bancos de energía o baterías son dispositivos para el almacenamiento de energía para convertirla posteriormente en energía eléctrica. Estos difieren de acuerdo al tipo de energía del cual les caracteriza y se clasifican de acuerdo a los componentes que constituyen la forma en la que operan: bancos de energía mecánicos y bancos de energía físico-química.

### **Bancos de energía mecánicos**

- Bancos de energía mediante aire comprimido CAES

*Compressed Air Energy Storage*, por sus siglas en inglés, consisten en almacenar aire en cavernas artificiales comprimiéndolo mediante una turbina. Cuando se requiere el uso de este banco, el aire almacenado es liberado de la caverna, precalentado y, posteriormente, enviado a una turbina generadora de energía eléctrica.

Estos bancos ofrecen un alto potencial eléctrico, y un bajo costo relativo entre la capacidad de almacenamiento de aire comprimido. Sin embargo, la instalación suele ser un problema pues no todos los suelos son ideales para su construcción [23].

- Batería de rotor FES

*Flywheel Energy Storage*. Esta tecnología consiste en almacenamiento de energía generada por medio de la aceleración de rotores manteniendo su energía inercial a velocidades altas [4]. Este tipo de tecnologías lo hace adecuado para aplicaciones donde los ciclos de carga y descarga son intermitentes y almacenamientos de energía por periodos cortos a pequeña escala. A pesar de ofrecer una potencia elevada, su capacidad para almacenar energía es muy baja [24].

- Banco de energía por hidro-bombeo PHES

*Pumped Hydro Energy Storage.* La forma en la que funciona este sistema en centrales hidroeléctricas es lograda mediante el bombeo de agua cuesta arriba durante horas con menor demanda energética, para después dejar que el agua fluya cuesta abajo y así sucesivamente.

Las ventajas de un sistema PHES ofrecen un alto suministro energético a bajo costo. Por otra parte, son un problema para la fauna acuática, dañando el ecosistema local.

### **Bancos de energía físico-químicos**

- Superconductores magnéticos SMES

*Superconducting Magnetic Energy Storage.* Este tipo de bancos energéticos aprovechan los campos magnéticos para almacenar la energía que ha sido enfriada a temperaturas criogénicas con el propósito de aprovechar el punto crítico de superconductividad del material a bajas temperaturas. Su uso solo se ha dedicado para periodos cortos de energía debido a los altos costos del cableado superconductor y a los requerimientos criogénicos [25].

- **Baterías de energía BES**

*Battery Energy Storage.* Es uno de los sistemas de almacenamiento más comunes actualmente. Estas baterías emplean reacciones químicas para convertir la energía química en energía eléctrica. Tiene aplicaciones en amplios campos industriales y en el hogar. Además, su producción implica bajos costos, de manufactura simple, cinética de reacciones rápidas y largos periodos de vida. Entre este tipo de baterías, se encuentran las baterías ion-Litio, níquel-cadmio, zebra (NaNiCl), etc.

Aunque hoy por hoy, las baterías ofrecen una alta eficiencia energética y capacidad por unidad espacial, son un problema de contaminación en suelos y mantos acuáticos debido cuando son desechados de forma indebida, así como el reciclado puede ser muy difícil con algunos materiales.

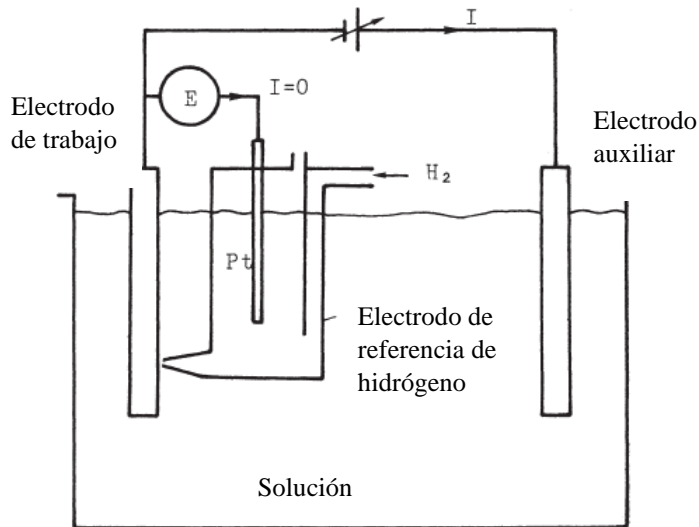
- **Baterías de flujo redox RFB**

*Redox Flow Batteries*. Similares a las baterías de energía BES, convierten la energía química a energía eléctrica por medio de reacciones químicas redox. Sin embargo, las baterías RFB emplean dos tanques externos a la batería los cuales contienen electrolito que será recirculado mediante bombeo a las regiones anódicas y catódicas según corresponda el tanque destinado de dicha función. Las baterías RFB son dispositivos muy versátiles que pueden ofrecer una capacidad elevada energética, aunque su densidad energética suele ser muy baja [26].

## **1.2. Fundamentos y características de los bancos de energía RFB**

Si bien todas las tecnologías de almacenamiento de energía resultan ser eficaces, se tendrá que considerar aquel que cuente con una viabilidad con un costo de inversión menor, flexibilidad de operación ante descargas de tiempo altas y una mayor eficiencia energética como las baterías. Las baterías operan como celdas galvánicas (Figura 1), las cuales consisten en dos electrodos (ánodo y cátodo) enlazados mediante un conductor eléctrico y sumergidos en una sustancia electrolítica. Entre ellos existe un intercambio de cargas entre las fases electrodo-electrolito sin corriente neta en equilibrio, mientras que en estado de descarga ocurren reacciones químicas cuando existe un diferencial de potencial aplicado en la interfase electrodo-electrolito, ocurriendo reacciones de oxidación y reducción, lo cual provoca una corriente eléctrica que fluye desde el electrodo con menor por medio de conductor eléctrico [5].

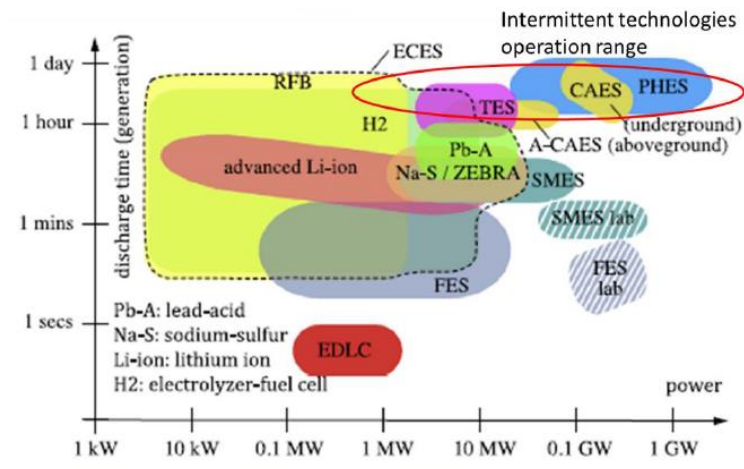




**Figura 1.** Celda galvánica con tres electrodos. Los electrones fluyen del electrodo de trabajo hacia el contraelectrodo. El diferencial de potencial de celda es medido con un electrodo de referencia normal de hidrogeno, tomado de [5].

Las celdas electroquímicas no son la única forma de almacenamiento de energía que pueda usarse. Existen distintas formas de almacenamiento de energía en las que dependiendo del área de aplicación pueden satisfacer las necesidades de consumo energético.

En la figura 2 se muestra el área de aplicación de los bancos de almacenamiento de energía de acuerdo con el tiempo de descarga a los que son aplicados, las baterías RFB cuenta con una gran área de aplicación con una capacidad de almacenamiento y tiempo de descarga considerables, además de contar con una gran versatilidad para plantas de energía eléctrica, tanto de mayor o menor producción.



**Figura 2.** Tiempo de descarga vs. energía que los sistemas pueden almacenar [17].

Para este caso, las baterías de flujo redox RFB (*Redox Flow Batteries*) han sido reconocidas entre todas las demás tecnologías de almacenamiento en un rango entre kW/kWh y MW/MWh [6,7].

Las baterías RFB son sistemas electroquímicos en los que se convierte la energía química en energía eléctrica en interfase electrodo-electrolito. El sistema cuenta con dos tanques electrolíticos, nombrados como positivo y negativo, almacenando los cuales tienen almacenados de sustancia electrolítica con especies activas y recirculados, mediante bombeo, a las celdas de la batería.

La batería está constituida por electrodos estructurados de tal forma que aprovechan la mayor área de contacto posible en la interfase. El ánodo como el cátodo se encuentran separadas por una membrana intercambiadora de iones, la cual permite mantener a las especies activas en su lugar sin contaminarse entre sí. El electrolito es almacenado en los lados positivos y negativos en tanques externos de la batería y es recirculado en las celdas mediante bombeo durante la carga y descarga.

La diferencia de potencial entre los electrodos provoca las reacciones correspondientes en la superficie del electrodo, posteriormente, esta energía pueda ser llevada a una carga eléctrica.

La figura 3 muestra un ejemplo de una batería RFB y las interacciones químicas que ocurren en este dispositivo.

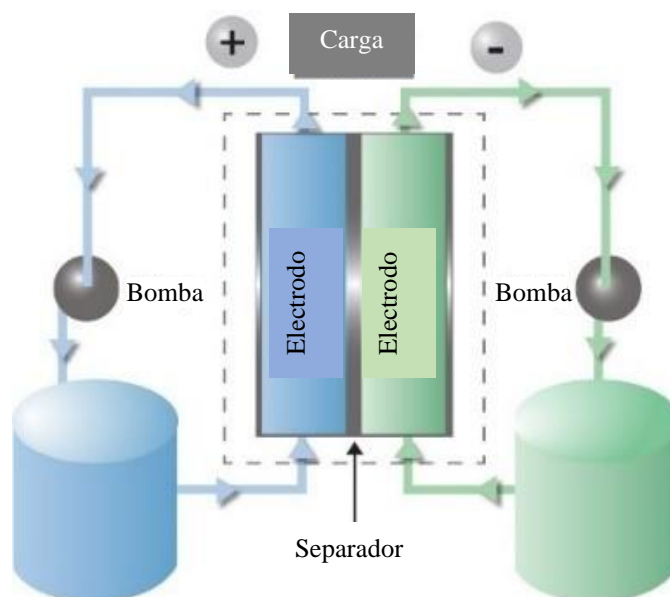


Figura 3. Esquema general sistema general de RFB [18].

### 1.3. Potencial de celda

Una de las principales características que importan al momento de estudiar baterías es el potencial de celda que las reacciones ofrecen. La ecuación de Nernst (Ec. 1) resulta una ecuación importante para la determinación hacia un panorama de reacciones y condiciones que ayuden a obtener un potencial de electrodo actual y estudiar las actividades de las reacciones, a temperaturas y presiones estándar.

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

También se tiene que considerar la potencial motriz de los iones que interactúan a ambos lados de la membrana, a como se le conoce como potencial nernstiano. Este potencial describe la diferencia de concentraciones de ambos lados de la membrana en equilibrio de las especies iónicas relacionadas con dichos lados de la celda. Para una batería redox es indispensable mantener un potencial nernstiano constante y lo más alto posible garantizando la motricidad de los iones a través de la celda. Esto se consigue manipulando las

concentraciones de las especies y la selección del par redox de acuerdo a las necesidades y aplicaciones de servicio [8]. Así mismo, los sistemas RFB presentan caídas de presiones óhmicas tanto en el electrolito como en el separador, la energía de activación en el material de los electrodos y sobrepotenciales debido a las concentraciones cerca del separador, lo cual compromete al potencial nernstiano por causa de las concentraciones en el medio.

### **1.1. Áreas de oportunidad de los sistemas RFB**

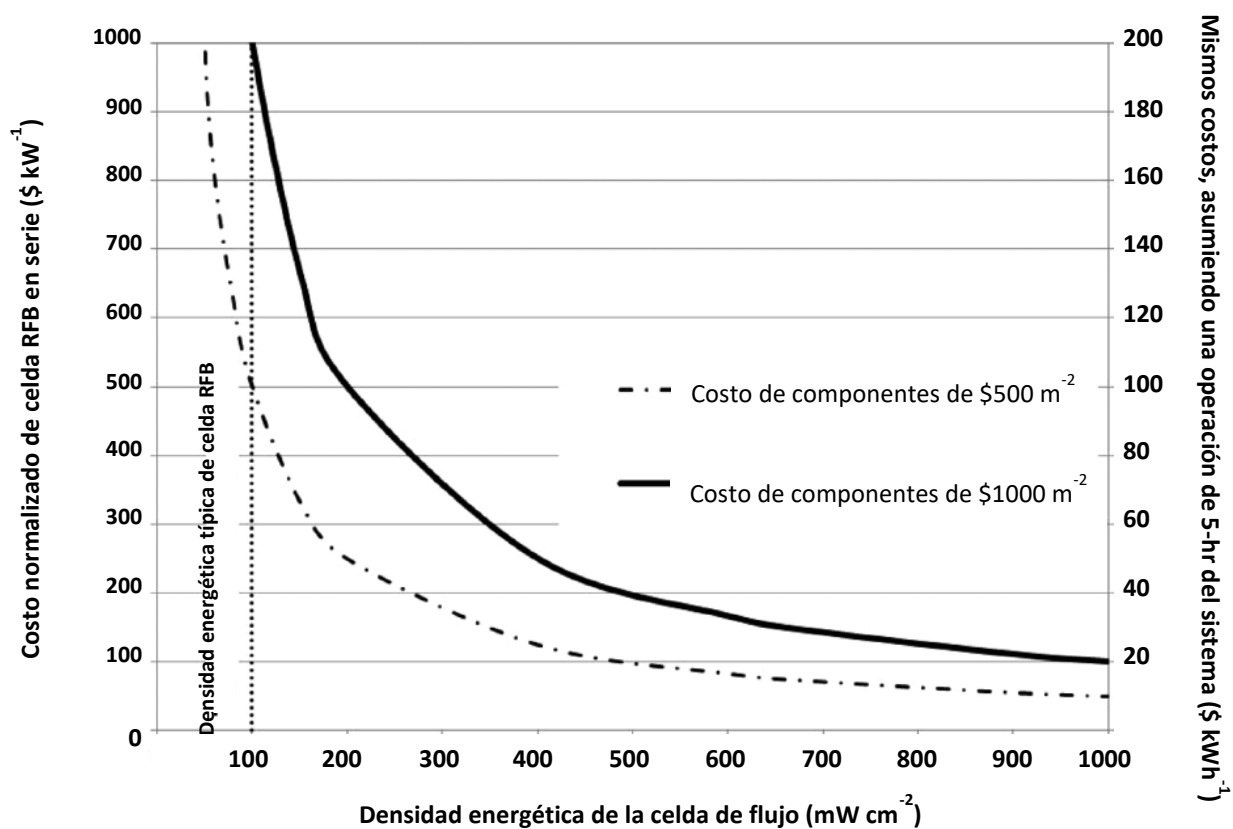
A pesar de las ventajas, las baterías RFB tienen un costo elevado de inversión, lo cual es proporcional al consumo energético de la misma. Esto ha motivado a llevar a cabo el estudio de materiales para aumentar la densidad energética en los sistemas RFB.

Así mismo, se encuentra abierto el estudio del desempeño de las baterías RFB con relación al diseño de los electrodos. Aspectos ingenieriles fueron reportados por Arenas [9, 10, 11] los cuales, basados en un sistema RFB con cerio, compararon electrodos porosos 3D contra electrodos de geometría planar con el fin de estudiar la hidrodinámica, transporte de masa y la caída de presión del fluido dentro del RFB, lo cual ha demostrado que el uso de electrodos 3D mejoraran gran parte del desempeño del voltaje producido a diferentes velocidades de descarga, así como caídas de presión óhmicas y la distribución de potencial en las celdas [10].

A pesar de las ventajas de emplear electrodos 3D porosos, esto implica, a su vez, una mayor caída de presión, y un mayor transporte de masa. Por ello, se han probado otro tipo de materiales. Dennison [12] probó con baterías RFB todo-vanadio electrodos 3D de carbono con canales cruzados, serpenteantes y canales paralelos, lo cual mostró un desempeño en el transporte de masa de un 31% con respecto a los electrodos comunes. También se pudo observar un incremento en la densidad de poder hasta de  $400 \text{ mW cm}^{-2}$ . Sin embargo, no logró reducir la caída de presión del fluido.

Por otro lado, el costo de una batería RFB disminuye teóricamente conforme se aumente la densidad de potencia que este pueda proporcionar [14, 15]. El análisis de los costos de un módulo repetido (separadores, electrodos, platos bipolares, membranas, etcétera) de una batería RFB muestra los costos siguen un comportamiento no lineal al

aumentar la densidad de potencia (Figura 4). Sin embargo, la potencia alcanzada suele estar entre los 50-100 mW/cm<sup>2</sup> en las baterías RFB todo vanadio [16]. Aunque la densidad de potencial puede incrementar con la elección de pares redox adecuados y electrocatalisis que aceleren las reacciones, una mejora en el diseño de la celda podría mejorar dicha variable sin tener que cambiar de un par redox.



**Figura 4.** Costos normalizados de los componentes de un stack de una batería RFB por la potencia capacidad energética [19].

El estudio de la caída de presión en las celdas requiere entender la dinámica en el transporte del electrolito en los electrodos sin afectar la distribución de carga que las baterías 3D ofrecen, el cual es independiente a la cinética química que las reacciones puedan ofrecer sin importar el material del electrodo. Esto resulta conveniente para realizar modelos matemáticos y simulaciones que ofrezcan un panorama sobre cómo reducir la caída en

presión en estos sistemas, además de ofrecer una descripción matemática a los fenómenos de transporte de masa.

#### 1.4. Reactor electroquímico

Un reactor electroquímico consiste de un par de electrodos en contacto con un medio electrolítico, lo cual mediante por reacciones redox ocurre el tránsito de electrones en la interfase electrodo-electrolito.

Como sabemos, el potencial de una batería depende de las concentraciones en las cuales se encuentren los pares redox, lo cual se indica en la ecuación de Nernst (Ec. 1). Es conveniente analizar el sistema RFB como un reactor fluidizado pues la distribución de potencial dependerá directamente del comportamiento de las concentraciones y de cómo se distribuye el flujo a través de la celda. Así, se evaluarán la ingeniería del reactor como los fenómenos de transporte de masa y el tiempo de residencia de las especies, similar a un reactor de flujo pistón o PFR (*Plug Flow reactor*).

El modelo de un reactor PFR (Figura 5) considera que el fluido se desplaza de forma uniforme a una misma velocidad como un tapón, es decir, sin gradientes radiales de concentración, temperatura o velocidad de reacción [14].

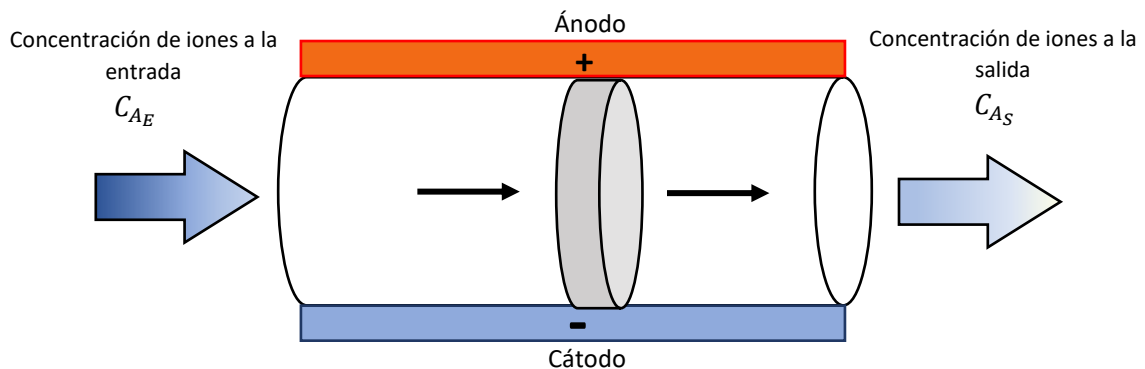


Figura 5. Esquema de un reactor PFR.

Uno de los inconvenientes para la caracterización de la batería RFB provienen de las mismas geometrías de los electrodos. Así mismo, es conveniente entender los fenómenos de

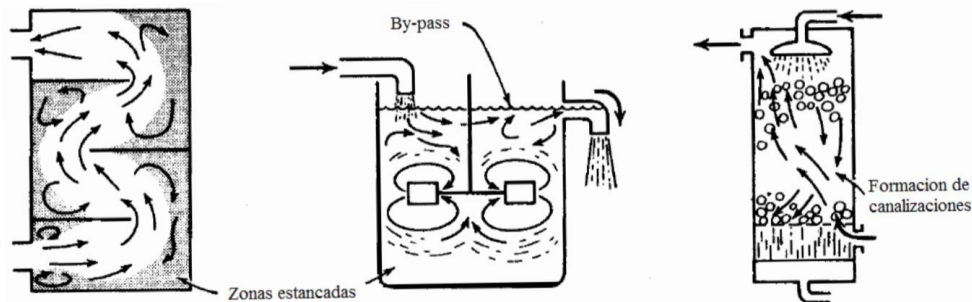
masa, la distribución de tiempos de residencia, velocidad, caída de presión y la distribución de potencial.

En el caso de la geometría, esto podría depender del propósito a los cuales sea necesario plantearse alguna en específica. Es muy común encontrar electrodos de placa o bidimensionales, las cuales una parte de la cara del mismo da hacia el electrolito. Por otro lado, existen trabajos dedicados a experimentar con geometrías tridimensionales para estudiar el desempeño de la batería, además de la alteración transporte de velocidad.

### **1.5. Distribución de tiempos de residencia (DTR)**

*Residence Time Distribution*, por sus siglas en inglés, consiste el tiempo en que los átomos pasan por el reactor [14]. Dentro del reactor, los átomos tienen una distribución de tiempo distinta a diferencia de los reactores ideales, por lo que afecta el desempeño del mismo. Características propias tales como el mezclado y el flujo dentro del reactor son útiles para estimar la eficiencia de las reacciones y su comportamiento con los modelos teóricos ya que las principales aplicaciones de este estudio son para el diagnóstico de problemas de reactores en operación y la predicción de la conversión o la concentración del efluente en los reactores.

Estos estudios son necesarios pues, por experiencia, no todos los reactores se comportan idealmente. Varios factores influyen en la forma en la que las especies químicas interactúan en las reacciones químicas tal como la geometría del reactor, la viscosidad del fluido circulante como la de los reactivos y la distribución de los lechos empacados. Esto provoca la formación de flujos no ideales, como la canalización, zonas muertas o estancadas y el by-pass (Figura 6).



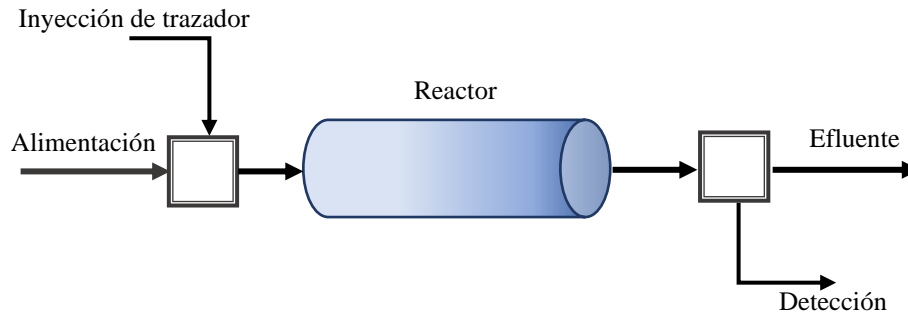
**Figura 6.** Tipos de flujo no ideales [14].

La canalización ocurre cuando una parte del fluido fluye por el reactor a velocidades mayores que el resto del fluido. Las zonas estancadas o muertas son lugares dentro del reactor donde se acumula las especies químicas sin que estas puedan circular por todo lo largo del equipo hasta llegar a su salida. Finalmente, el comportamiento de las corrientes de by-pass consiste en pasar directamente de la corriente de entrada a la corriente de salida sin lograr mezclarse con los reactivos.

La determinación de DTR se realiza mediante experimentación, inyectado una sustancia llamada “trazador”, la cual debe ser inerte y que no perjudique el tránsito del flujo de materia en el reactor. Este es inyectado en un tiempo inicial cero, para después ir midiendo la concentración de trazador en función del tiempo.

Uno de los métodos más empleado el llamado “alimentación por pulso” (Figura 7), el cual se inyecta una cantidad de trazador  $N_0$ , el cual entra en el reactor en un tiempo breve. Después se mide la concentración a la salida en función del tiempo. Los datos de concentración en función del tiempo son recopilados y posteriormente se gráfica, a lo que se le conoce como “curva C”.





**Figura 7.** Diagrama de medición de DTR en un reactor.

Para esto, es necesario conocer la cantidad de trazador delimitando un incremento de tiempo  $\Delta t$ , para que la concentración de trazador  $C(t)$ , que sale en el tiempo  $t$  y  $t+\Delta t$ , sea la misma, en un efluente  $v$ , el cual corresponde al flujo volumétrico. La cantidad de marcador  $\Delta N$ , que sale del reactor en el tiempo  $t$  y  $t+\Delta t$  es, por lo tanto:

$$\Delta N = C(t) v \Delta t \quad (\text{Ec. 2})$$

Dividiendo entre la cantidad total de material inyectado al reactor,  $N_0$ , se obtiene:

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{v C(t)}{N_0} \Delta t \quad (\text{Ec. 3})$$

Que representa la fracción del material que tiene un tiempo de residencia en el reactor entre  $t$  y  $t+\Delta t$ .

Para la concentración alimentado por una inyección de pulso de trazador, este se define como:

$$c_i = c_0 y(t) = c_0 \frac{(t-t_0)^{-2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (\text{Ec. 4})$$

El cual consiste en una función de pulso Gaussiano.

La cantidad  $E(t)$  se conoce como *función de la distribución de tiempos de residencia*, describiendo de cuánto tiempo han pasado diferentes elementos del fluido dentro del reactor

cuantitativamente [14]. La cantidad  $E(t)dt$  es la fracción de fluido que sale del reactor, tras haber pasado un tiempo intermedio entre  $t$  y  $t+dt$  dentro de él y esta se define como:

$$E(t) = \frac{v C(t)}{N_0} \quad (\text{Ec. 5})$$

Los estudios de DTR también son necesarios para comparar el desempeño del flujo dentro de los reactores por lo que es necesario llevar a cabo funciones DTR normalizadas  $E(\Theta)$  que permitan las comparaciones entre reactores de distinto tamaño. Para esto, es necesario considerar un parámetro  $\Theta$ , que es la cantidad de fluido que pasa por el reactor en un tiempo  $t$  y se define de la siguiente manera:

$$\Theta \equiv \frac{t}{t_m}$$

Donde  $t$  es el tiempo transcurrido de la operación del reactor y  $t_m$  es el tiempo medio de residencia [14]. Esta última es el tiempo promedio en la que las moléculas del fluido pasan dentro del reactor y se define como:

$$t_m = \int_0^{\infty} tE(t)dt$$

La función  $E(\Theta)$  se define como:

$$E(\Theta) = t_m E(t)$$

La cual para efectos de normalización se utiliza la función de DTR por el tiempo medio de residencia.

## 1.6. Fenómenos de transporte de masa

Los fenómenos de transporte de masa, es por sí mismo, un área donde reside mayor parte del desempeño de los procesos químicos heterogéneos. Esto incluye una serie de pasos en los cuales los reactantes como los productos son transportados en la interfase en el

electrodo, así como también es transportado por los canales de la batería, como en el caso de la batería RFB.

El transporte de masa en los sistemas electroquímicos se divide en tres partes: convección, difusión y migración.

- Difusión: es causado por gradientes de concentración de las especies, generalmente en la interfase electrodo-solución.
- Migración: está relacionada al transporte de especies provocado por un gradiente de carga de las especies en la solución.
- Convección: este ocurre debido a gradientes de densidad (convección natural), provocando así el transporte de las especies hasta formar una mezcla heterogénea. Por otro lado, también se puede provocar una convección mediante el mezclado o mediante vibraciones (convección forzada) lo cual incrementa la velocidad de transporte.

Estos tres parámetros pueden resumirse en la ecuación de Nernst-Planck para especies  $j$ , el cual:

$$J_j = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j v \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde:

J: flux de las especies ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).

D: coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

C: concentración ( $\text{mol cm}^{-3}$ ).

z: número de electrones transferidos.

F: constante de Faraday (C).

R: constante de gases ideales ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

T: temperatura (K).

$\phi$ : potencial electrostático (V).

v: velocidad lineal ( $\text{cm s}^{-1}$ ).

Para lograr entender y caracterizar el transporte de masa en el reactor será necesario conocer el coeficiente de transporte de masa, el cual depende del comportamiento y la geometría del reactor electroquímico, pues guarda una estrecha relación con la velocidad de reacción electroquímica y se define de la siguiente forma:

$$K_m = \frac{I_L}{AzFC_0} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

$K_m$ : coeficiente de transporte de masa.

$I_L$ : corriente límite.

A: área electroactiva.

F: constante de Faraday ( $96,485 \text{ C mol}^{-1}$ ).

z: número de electrones transferidos.

$C_0$ : concentración de especie.

Una de las metodologías para calcular el transporte de masa es la voltamperometría de barrido lineal bajo convección forzada. Con esta técnica es posible conocer la corriente límite, la cual puede apreciarse con la recopilación de datos graficados de corriente-potencial (I vs. E).

### **1.7. Modelación matemática a los sistemas RFB**

Una de las ventajas que ofrece la tecnología actual es la implantación de programas computacionales que permiten tanto el modelado como la simulación de procesos a estudiar de forma fácil y rápida. Para la investigación de los factores que intervienen en las áreas de oportunidad del sistema RFB, es necesario el modelamiento y herramientas de simulación que puedan ayudar a predecir el desempeño del sistema. Análisis tales como fluidos dinámicos computacionales CFD (*Computational Fluid Dynamics*) resultan de gran ayuda para la predicción y diseño de procesos. Este tipo de metodologías permite obtener ecuaciones diferenciales que logran describir los fenómenos de interés.

El propósito para los casos de RFB permite conocer modelos que permitan conocer relaciones matemáticas entre la hidrodinámica, transporte de masa, y potencial

electroquímico tanto en la fase del bulk como en la fase de la membrana. También, permite la posibilidad de considerar flujos ideales y electrodos con geometrías 2D.

Conocer los modelos matemáticos que describan los fenómenos hidrodinámicos permiten obtener resultados al momento de realizar este tipo de estudios, por lo que conocer nuestro sistema y las condiciones límite. Por ejemplo, Navier-Stokes (ec. 8) es un modelo matemático que se estudian a los flujos que tienen un régimen de flujo laminar a bajas velocidades y, por otro lado, en estructuras tridimensionales porosas los fenómenos hidrodinámicos se distinguen completamente por un flujo que tiene que pasar por una estructura tortuosa cuya porosidad es la única vía por donde el flujo tiene que fluir por estrechas aberturas. Para objetos de compresión de este fenómeno, la ecuación de Darcy (ec. 12) complementada con la ecuación de Navier-Stokes, conocida como la ecuación de Brinkman (ec. 13) donde no solo el flujo fluye a través de una estructura porosa, sino que también fluye por zonas libres dentro del sistema que se estudia.

Otro aspecto de interés para el modelado es la distribución de potencial de celdas, pues varios estudios solo se han enfocado en electrodos bipolares y el modelado de sobrepotencial de las celdas. La distribución de potencial de celdas involucra de las propiedades de las cinéticas electroquímicas y de las configuraciones electrónicas empleadas en los sistemas RFB, logrando el desarrollo de modelos sofisticados y complejos al mismo tiempo.

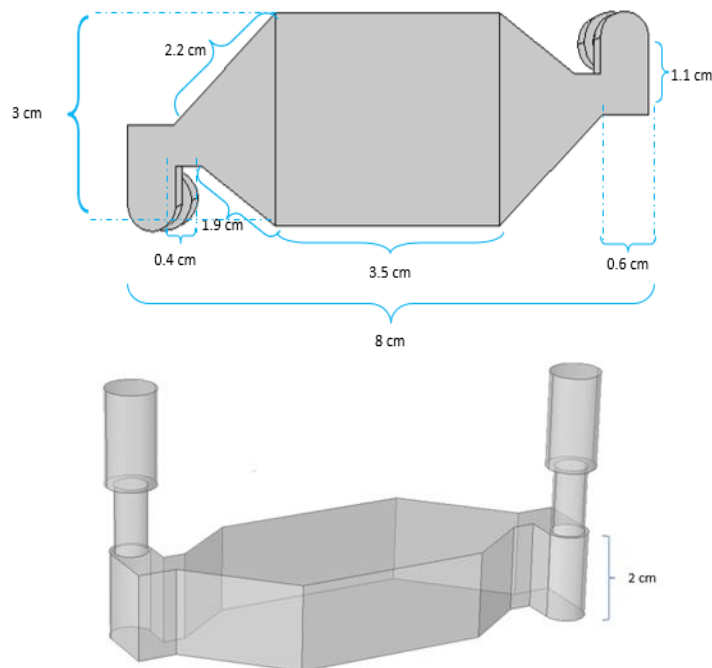
## 2. METODOLOGÍA

Este capítulo se describe los procedimientos, materiales, condiciones y equipos en los que se realizó el trabajo de investigación. El estudio está dedicado a la caracterización del reactor Eco-cell con dos tipos de casos de estudio en las que se varía la geometría de un electrodo de carbón: placa bidimensional y tridimensional porosa. El transporte de masa, distribución de tiempos de residencia, dinámicas de fluido fueron caracterizadas de forma experimental y mediante simulación las cuales serán comparados.

### 2.1. Experimentación

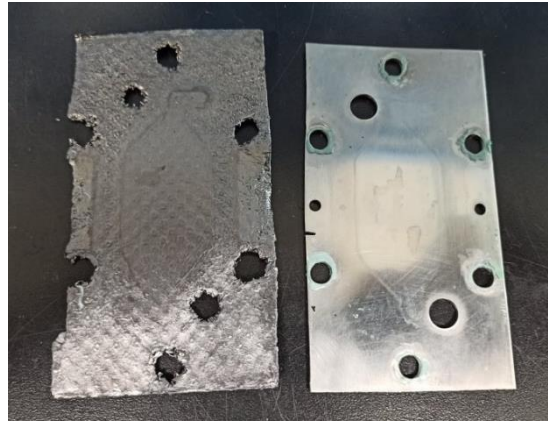
#### 2.1.1. Dimensiones y electrodos de la celda Eco-cell

Durante esta etapa, las caracterizaciones experimentales se realizaron en una celda Eco-cell cuyas dimensiones se muestran en la figura (8). Los electrodos que se emplearon para el caso de electrodos bidimensionales fueron una de placa de acero inoxidable y una placa de carbón, y para el caso del electrodo tridimensional se empleó una placa de acero inoxidable y un fieltro de carbón cuya porosidad es de 0.85 (figura 9).



**Figura 8.** Dimensiones y estructura de la celda Eco-cell.

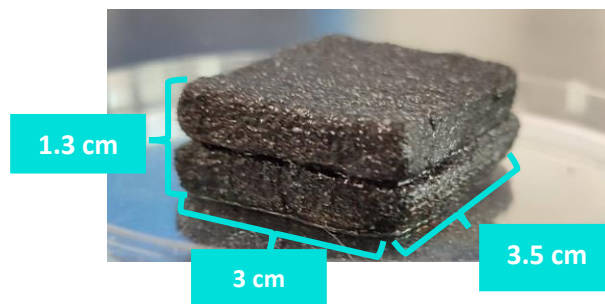
## Electrodos



Placa de carbón



Placa de acero inoxidable



Filtro de carbón

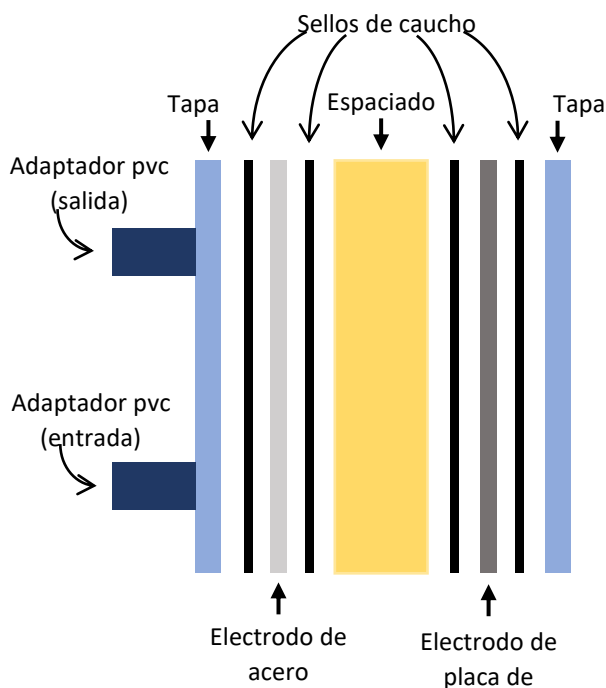
**Figura 9.** Electrodos de la celda Eco-cell.

Las dimensiones de los electrodos de trabajo (placa de carbón y filtro de carbón) se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 1.** Características de los electrodos de trabajo.

Elemento	Especificaciones
Área de superficie de placa de carbón	8.25E-3 m <sup>2</sup>
Área superficial específica de electrodo de fieltro de carbón [20]	22,000 m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup>
Porosidad de fieltro de carbón	0.85
Área de superficie de fieltro de carbón	45.045E-3 m <sup>2</sup>

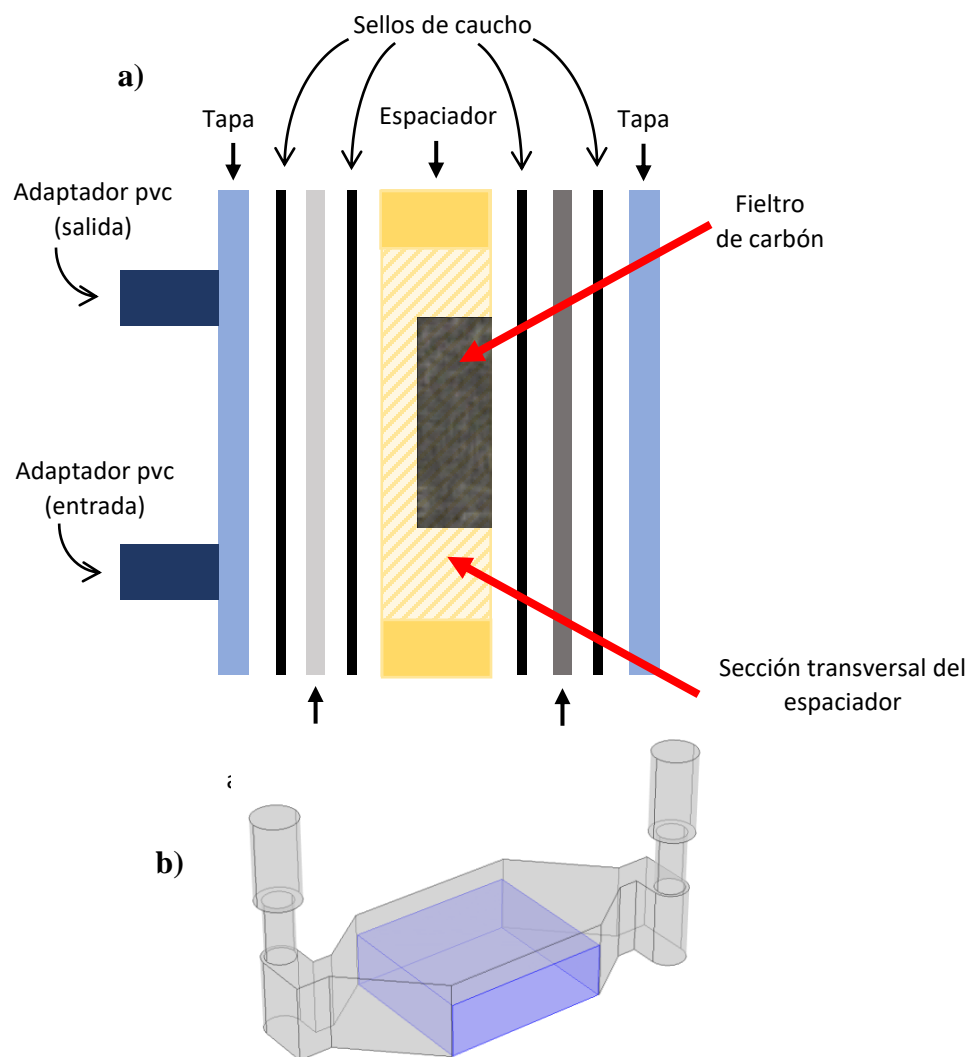
La celda Eco-cell se compone del gap o espaciador entre los electrodos. El electrodo de trabajo y el electrodo de contra trabajo, junto con las tapas, se posicionan a como se muestra en la figura 10. Para evitar el derrame del líquido por fuera de la celda, se colocó entre cada componente un sello de caucho y de tornillos que presionan a cada elemento de la celda entre sí.



**Figura 10.** Elementos que componen a la celda Eco-cell.



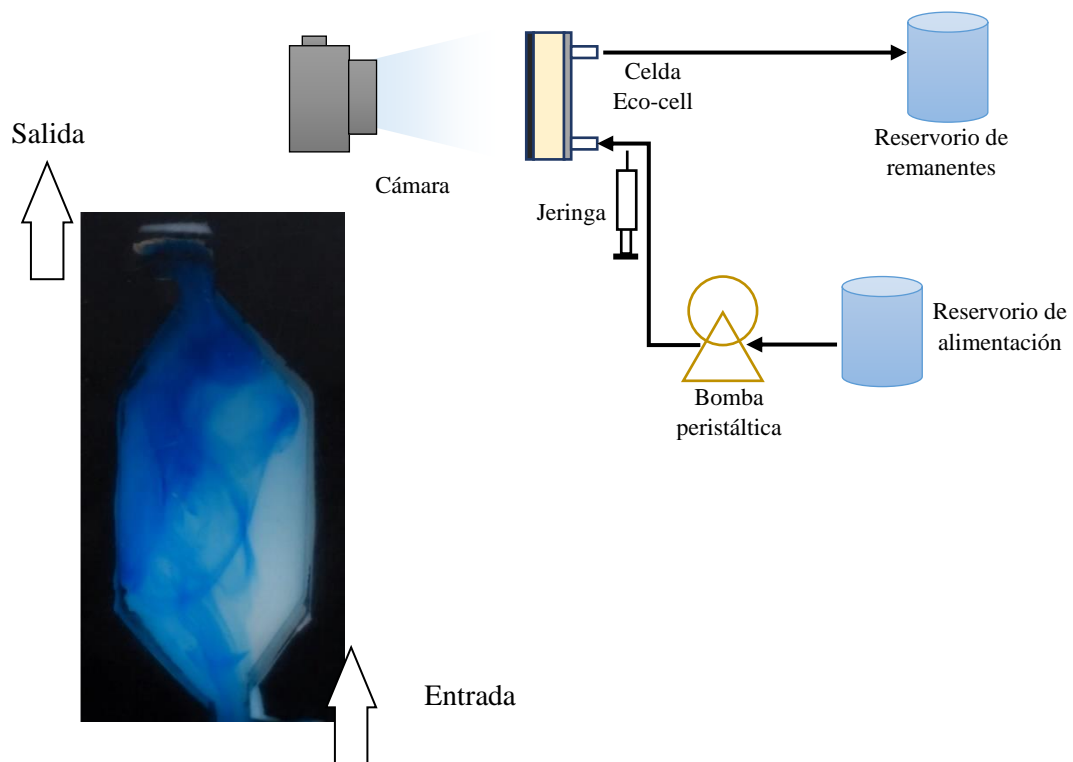
Esta forma es en la que se arma la celda para el caso de estudio de electrodo de geometría bidimensional. Sin embargo, para el caso del electrodo de tridimensional poroso, el fieltro de carbón se inserta dentro del espaciador asegurando el contacto con la placa de carbón y procurando que no haga contacto con la placa de acero inoxidable para evitar un corto circuito (figura 11).



**Figura 11.** a) Elementos que componen a la celda Eco-cell con fieltro de carbón y b) vista isométrica de la posición el fieltro dentro del espaciador.

### 2.1.2. Distribución de flujo en en celda Eco-cell

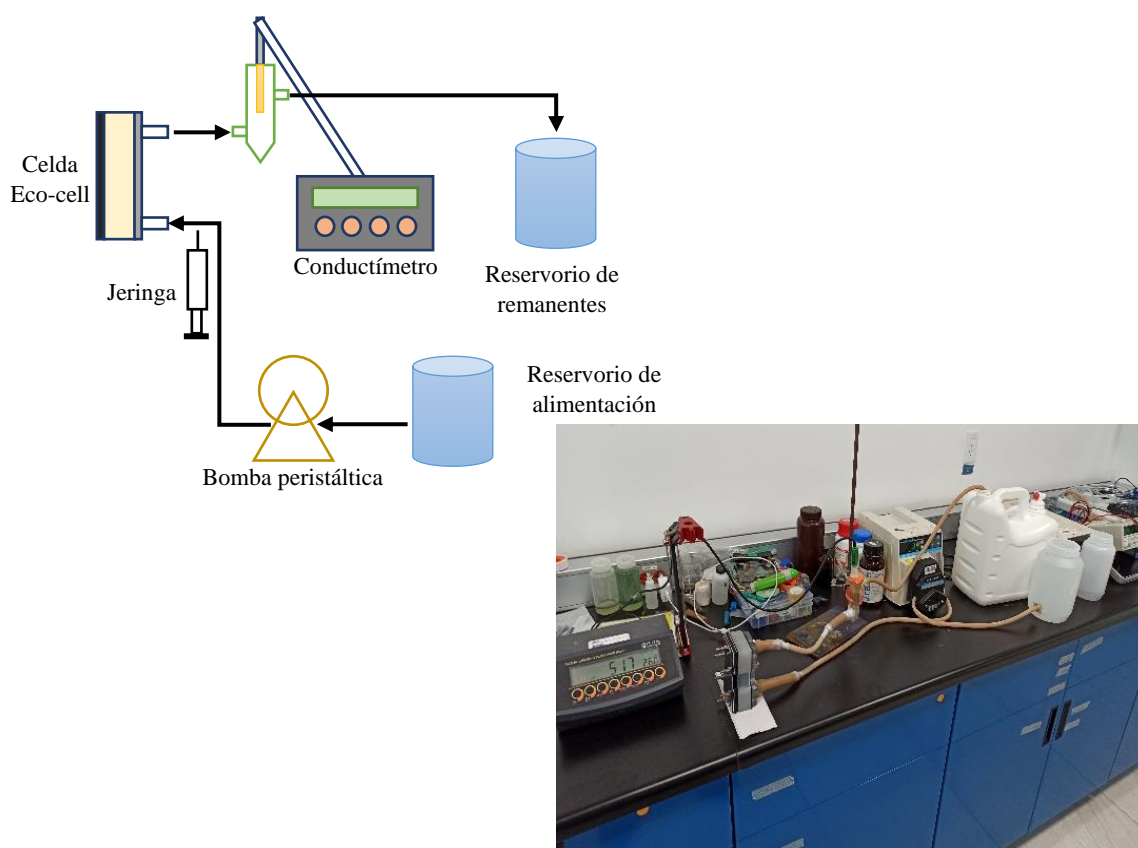
Para los casos de diseño de la celda Eco-cell es necesario estudiar la distribución de flujo los cuales ofrecen una descripción de canalizaciones y estancamientos que puedan generarse dentro de esta. En la prueba se manejaron caudales de alimentación por medio de una bomba peristáltica de 40, 60, 80, 100 y 100 mililitros por minuto de agua potable contenida en un reservorio, en los cuales se visualizará el comportamiento hídrico. El trazador para las visualizaciones de hicieron mediante la inyección de una solución acuosa de azul de metilo 0.1% peso-volumen a la entrada de alimentación al reactor de 0.5 ml. La instalación se muestra en la figura 12. No fue necesario instalar los electrodos pues impiden visualizar el trazador dentro de la celda y en las tapas se utilizó paneles de acrílico.



**Figura 12.** Diagrama de instalación de la celda para la toma visual de distribución de flujo.

### 2.1.3. Caracterización de distribución de tiempos de residencia

La caracterización se realizó para ambos casos: electrodo bidimensional y electrodo tridimensional. Se inyectó 5 ml de una solución acuosa de cloruro de sodio 30% peso-volumen como trazador a la entrada del reactor a caudales de 40, 60, 80, 100 y 120 mL/min de agua potable cuya conductancia inicial es de  $0.516 \mu\text{S}/\text{cm}$ . A la salida del reactor se conectó al conductímetro (figura 13).



**Figura 13.** Diagrama de circuito hidráulico y demostración de la celda Eco-cell para el registro de concentración de trazador mediante conductimetría.

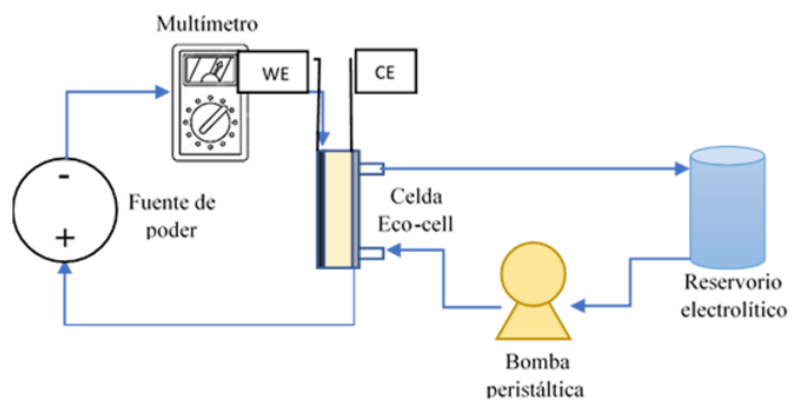
#### 2.1.4. Caracterización de transporte de masa

El estudio del transporte de masa fue realizado tanto en electrodo bidimensional como tridimensional por medio de galvanometría. Se utilizó las especies electroquímicas ferrocianuro y ferricianuro para realizar las caracterizaciones. Los electrodos empleados fueron un electrodo de acero inoxidable como contra electrodo (CE) y como electrodo de trabajo (WE) los electrodos que determinan el caso de estudio: el electrodo de placa de carbón y el electrodo de fieltro de carbón.

Para la preparación de la solución electrolítica fue compuesta en medio acuoso de agua desionizada por los siguientes compuestos: sulfato de sodio 0.5 M, ferrocianuro de potasio 15 mM y ferricianuro de potasio 5 mM (figura 14) La toma de datos se llevó a cabo para caudales de alimentación de 40, 60, 80, 100 y 120 mL/min de la solución electrolítica a la celda mediante una bomba peristáltica. Para la medición de corriente a partir de método galvanométrico se instaló el circuito eléctrico a modo del diagrama de la figura 15 para recolectar los datos de corriente a partir de la variación del potencial entre 0 a 2.0 V de la fuente de energía a la celda con un paso de 0.1 V cada 20 segundos.



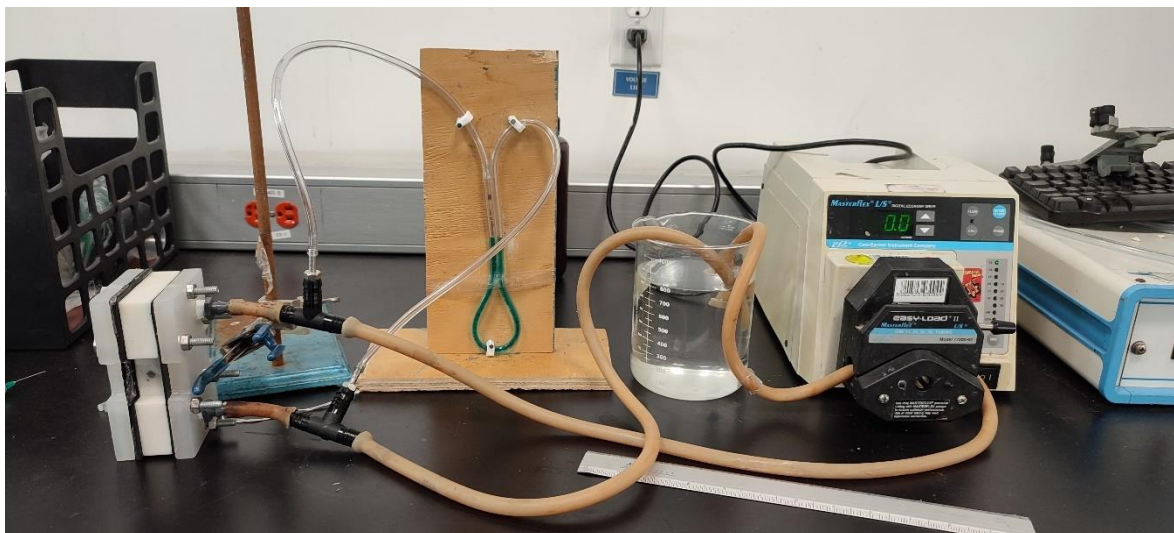
**Figura 14.** Solución acuosa de sulfato de sodio 0.5 M, ferrocianuro de potasio 15 mM y ferricianuro de potasio 5 mM



**Figura 15.** Diagrama de circuito eléctrico (izquierda) y circuito hidráulico de electrolito (derecha) de la celda Eco-cell para el registro de la corriente eléctrica en la celda.

### 2.1.5. Caída de presión

Uno de los inconvenientes de utilizar geometrías tridimensionales son las obstrucciones del paso de la solución dentro de la celda generan caídas de presión las cuales tendrán que estudiarse para futuras mejoras. La caída de presión en la celda Eco-cell, tanto para el electrodo de placa de carbón como para el electrodo de fieltro de carbón, se caracterizaron experimentalmente mediante un manómetro (figura 16).



**Figura 16.** Armado de sistema hidráulico para la determinación de la caída de presión de la celda Eco-cell para el electrodo de placa y electrodo poroso.

## 2.2. Simulación CFD

La simulación mediante modelación computacional consiste en explorar las dinámicas de fluido y de potencial eléctrico en el reactor mediante el uso de simulación CFD (*Computational Fluid Dynamics*), la cual se basa en modelos matemáticos relacionados a problemas de transporte de propiedades extensivas y las condiciones límite que estas presentan.

### 2.2.1. Simulación de distribución de tiempos de residencia

Para este estudio fue necesario conocer las condiciones limitantes que involucran a ambas geometrías. Para el caso de geometrías bidimensionales, al manejarse caudales bajos en proporción al diámetro de entrada al reactor, las condiciones laminares y las bajas presiones hacen útil describir al fluido mediante la ecuación de Navier-Stokes (Ec. 8) y una continuidad  $-\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ , el trazador es alimentado a un flujo volumétrico de 20, 40, 60, 80 y 100 ml/min en función de un comportamiento de pulso gaussiano (Ec. 4).

$$(\mathbf{u}\nabla)\mathbf{u} = \nabla \left[ -\frac{1}{\rho}p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u})^T \right] \quad (\text{Ec. 8})$$

$$-\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde:

$\mathbf{u}$ : vector de velocidad.

$p$ : presión.

$\mu$ : viscosidad.

$\rho$ : densidad.

La concentración en el momento  $t=0$  como condición inicial es:

$$c_i = 0, t = 0 \quad (\text{Ec. 10})$$

La condición de salida del reactor es considerada a una presión manométrica (101,325 Pa):

$$P = p_0 \quad (\text{Ec. 11})$$

Y en las paredes del reactor, bajo condiciones de no deslizamiento ni vectores de velocidad hacia las paredes, es decir  $v=0$ .

Para la geometría tridimensional, la ecuación que se acopla para elementos porosos es la ecuación de Brinkman (ec. 13) la cual es un arreglo de la ecuación de Darcy (Ec. 12), la cual describe el flujo de un fluido a través de un medio poroso y Navier-Stokes (Ec. 8).

$$\mathbf{u} = -\frac{\kappa}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (\text{Ec. 12})$$

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\varepsilon_p} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \left[ \frac{1}{\varepsilon_p} \left\{ \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right\} \right] - \left( \kappa^{-1}\mu + \frac{Q_m}{\varepsilon_p^2} \right) \mathbf{u} + F \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = Q_m \quad (\text{Ec.14})$$

Donde:

$\varepsilon_p$ : porosidad.

$\kappa$ : permeabilidad.

F: fuerzas.

$Q_m$ : cantidad de remanente.

Para las propiedades del trazador, el coeficiente de difusión es de  $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  con una concentración de entrada de  $250 \text{ mol m}^{-3}$ , mediante una física controlada por el tiempo (temporal) la cual se rige bajo la ecuación de difusión-convección:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i - \vec{u} \nabla c_i \quad (\text{Ec. 15})$$

### 2.2.2. Simulación de transporte de masa

Para la caracterización experimental de los reactores, se llevaron a cabo análisis en la distribución de tiempos de residencia, la obtención de los coeficientes de transferencia de masa “ $K_m$ ” oxidando iones de ferrocianuro  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ .

Para el modelado de la distribución de potencial, será estimado considerando variaciones importantes de concentración que influyen en la distribución de potencial de la celda, las cuales están representadas por la ecuación 10.

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = \frac{nFaK_m}{k_{eff}} C \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde

$n$  = número de electrones involucradas en la reacción electroquímica.

F = constante de Faraday.

$a$  = área específica de la superficie del electrodo ( $\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$ ).

$K_m$  = coeficiente de transferencia de masa ( $\text{m s}^{-1}$ ).

$K_{eff}$  = conductividad eléctrica efectiva del electrodo.

$\phi$  = potencial eléctrico en solución.

C = concentración de especies electroactivas ( $\text{mol m}^{-3}$ ).



La distribución de la especie por el electrodo en corriente límite, la ecuación 17 se acopla la difusión-convección de la especie de ferrocianuro.

$$0 = \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) + u \cdot \nabla C_i \quad (\text{Ec. 17})$$

Las especificaciones tales como el coeficiente de difusión del ferricianuro y ferrocianuro son de un valor de orden de  $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  de una concentración molar de  $250 \text{ mol/m}^3$ . Posteriormente a las simulaciones obtenidas, se calcula su corriente límite mediante la ecuación 18, haciendo la cual agrega la dependencia del flux en el área del ánodo.

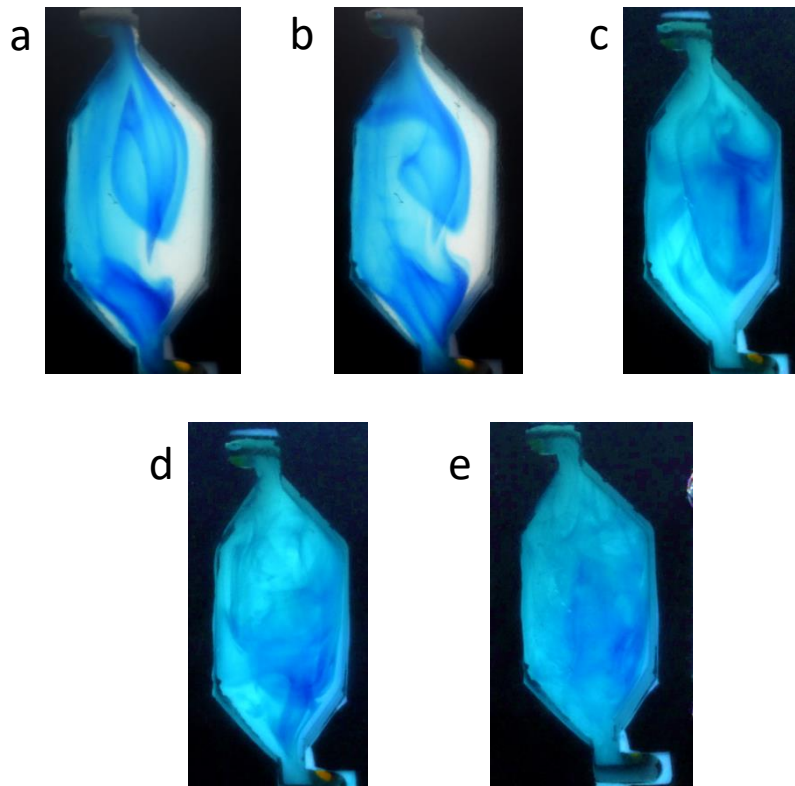
$$I_L = z_i F \int (N_i \cdot n) dA_e \quad (\text{Ec. 18})$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Este capítulo plasma los resultados obtenidos de las caracterizaciones mencionadas anteriormente para los electrodos bidimensionales y tridimensionales de carbón a partir de la experimentación y simulación.

#### 3.1. Distribución de flujo

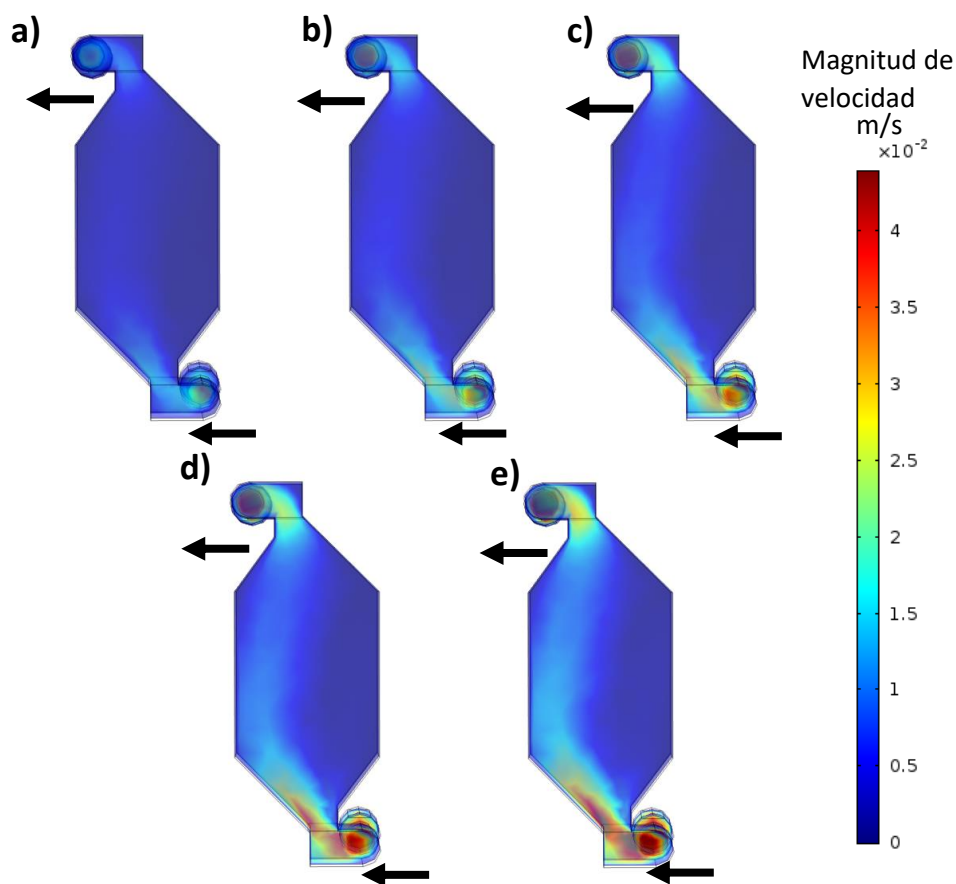
Para la distribución de flujo en el electrodo bidimensional (placa de carbón) se realizaron de forma experimental y simulación CFD. Los caudales de alimentación al reactor fueron de 40, 60, 80, 100 y 120  $\text{ml min}^{-1}$  mediante una bomba peristáltica e inyectado un trazador de azul de metilo a 0.1% peso volumen a la entrada del reactor. En la figura 17 se muestran las distintas distribuciones de flujo con los caudales mencionados.



**Figura 17.** Distribuciones de flujo en electrodo bidimensional de celda Eco-cell con un caudal de alimentación de a) 40  $\text{ml min}^{-1}$ , b) 60  $\text{ml min}^{-1}$ , c) 80  $\text{ml min}^{-1}$ , d) 100  $\text{ml min}^{-1}$  y e) 120  $\text{ml min}^{-1}$ .

Durante las pruebas se observó una zona de estancamiento producto de la canalización de lado izquierdo del fluido dentro del reactor. Esta tendencia es provocada cuando el líquido entra y fluye por la abertura más cercana provocando la canalización. Antes de llegar al cuello de botella superior, parte del líquido desciende por el lado contrario de la canalización y debido a la zona inferior donde entra el líquido dificulta la incorporación de trazador lo cual provoca una zona estancada. Con el paso del tiempo, el trazador estancado en la zona se incorporó al canal y así hasta salir del reactor.

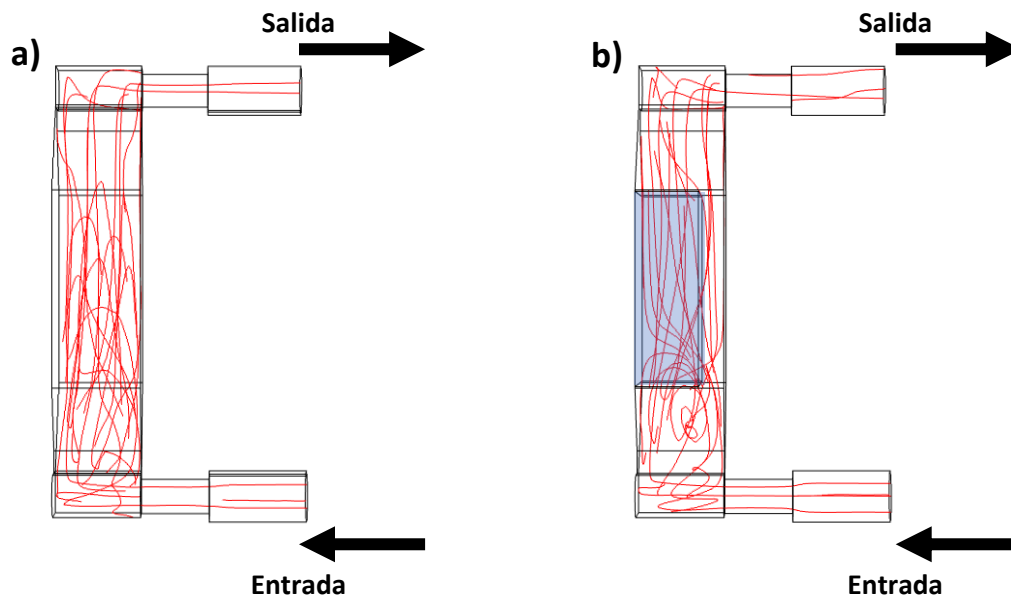
En las pruebas de simulación, se observó los mismos comportamientos del fluido en la geometría bidimensional, como se muestra en la figura 18.



**Figura 18.** Simulación de campos de velocidad en electrodo bidimensional de la celda Eco-cell con un caudal de alimentación de a) 40 ml min<sup>-1</sup>, b) 60 ml min<sup>-1</sup>, c) 80 ml min<sup>-1</sup>, d) 100 ml min<sup>-1</sup> y e) 120 ml min<sup>-1</sup>.

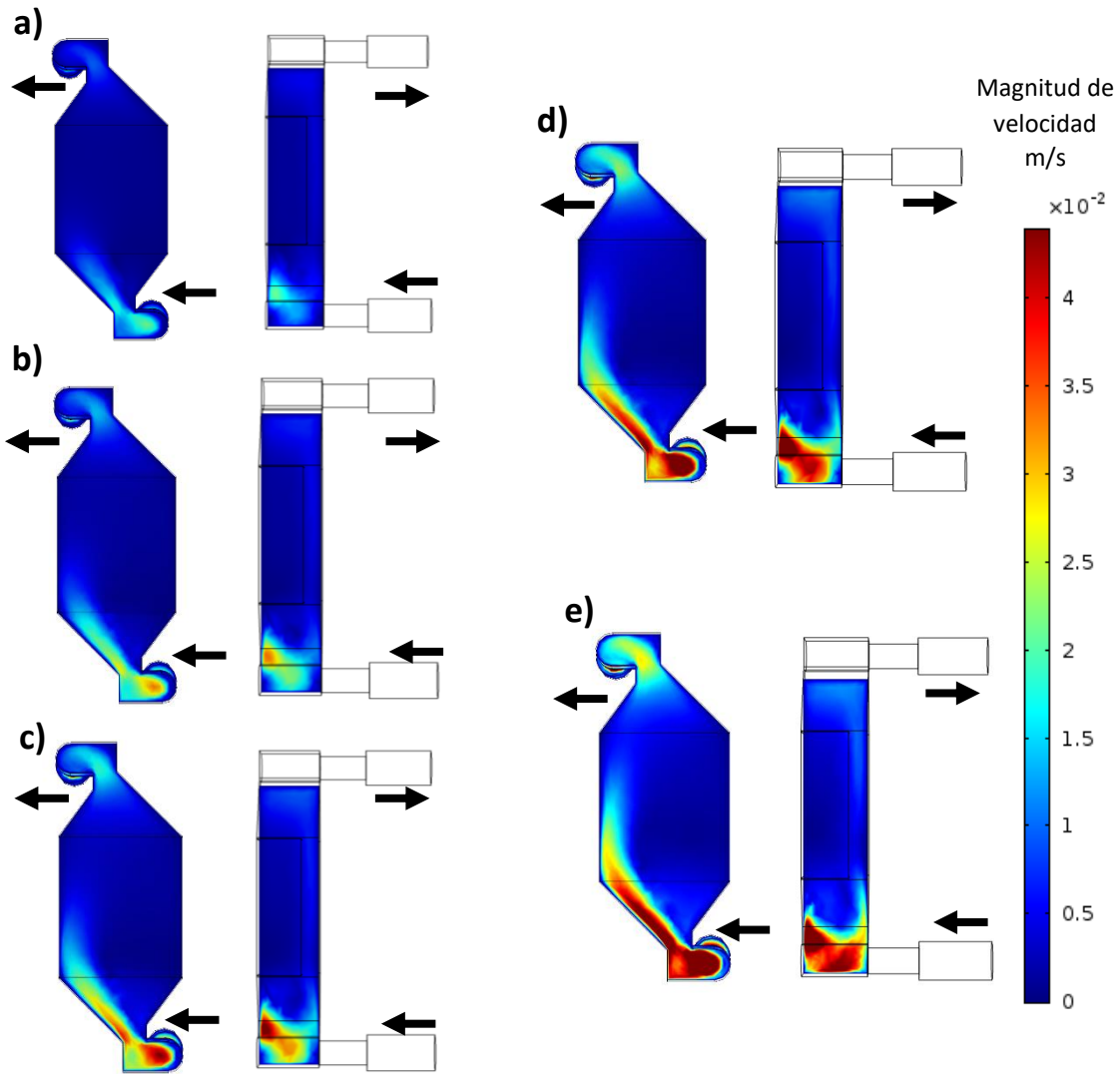
Por otro lado, en la geometría tridimensional del electrodo de fieltro de carbón, la caracterización cualitativa de los perfiles de velocidad en la celda Eco-cell no fue posible realizar las pruebas experimentales debido a la nula visibilidad del trazador en la celda, por lo que fue necesario realizar las simulaciones que nos permitan interpretar la dinámica de fluidos en dicha geometría.

Desde la visión de perfil de la celda Eco-cell, se observa la diferencia entre ambas geometrías (figura 19). Al existir una estructura que sobresalga de la superficie logra que parte del fluido pase por la parte libre, es decir, la que no está cubierta por el fieltro de carbón, lo cual tendrá perfiles de velocidad mayores que dentro del electrodo tridimensional poroso.



**Figura 19.** Vista de perfil de la celda Eco-cell con un electrodo bidimensional (a) y electrodo tridimensional poroso (b), a  $100 \text{ ml min}^{-1}$ .

Este fenómeno puede hacerse notar mejor haciendo la comparación de la dinámica de la magnitud de velocidad desde la vista lateral y frontal de la celda (figura 20).



**Figura 20.** Vista Frontal (izquierda) y lateral (derecha) de campos de velocidad en electrodo tridimensional poroso con un caudal de alimentación de a) 40 ml min<sup>-1</sup>, b) 60 ml min<sup>-1</sup>, c) 80 ml min<sup>-1</sup>, d) 100 ml min<sup>-1</sup> y e) 120 ml min<sup>-1</sup>.

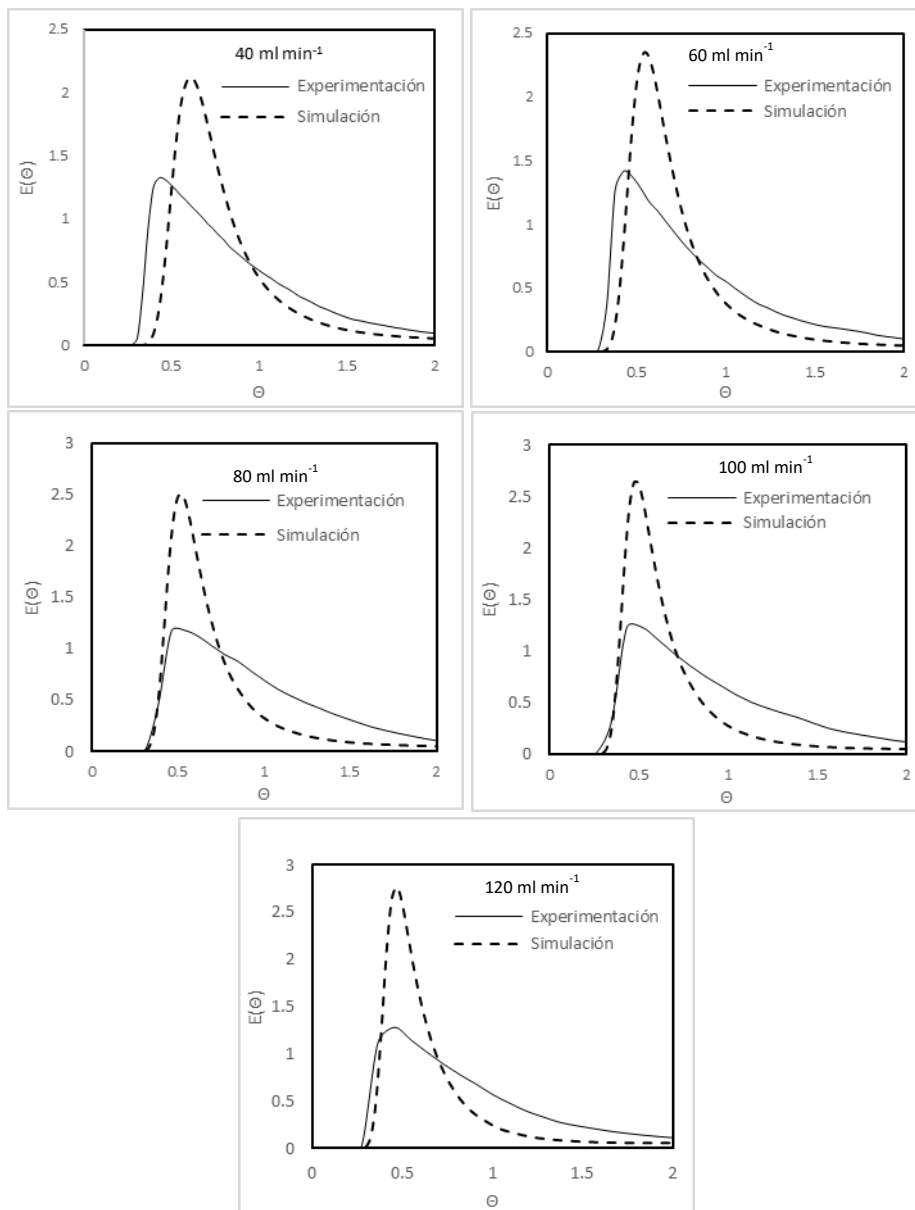
En la simulación se observa que los campos de velocidad mantienen un comportamiento similar al caso de un electrodo bidimensional, presentando una canalización debido a porosidad del fieltro y una zona de estancamiento, esto producto de la abertura más próxima a la entrada del reactor. Sin embargo, desde el punto de vista lateral, se aprecia que

el fluido tiende a pasar por la zona libre donde el electrodo tridimensional poroso no se encuentra. El fluido tendera a fluir por aquellos lugares que menos se oponga al fluir del mismo por lo que dentro del interior del electrodo tridimensional poroso tendrá una magnitud de velocidad menor a las zonas libres por la tortuosidad, lo cual es normal que se presente y varía según la porosidad del material. Los promotores de turbulencia en la entrada del fluido permiten que la distribución de flujo sea uniforme a lo largo de celda [21].

### **3.2. Experimentación y simulación de distribución de tiempos de residencia en electrodo bidimensional y tridimensional poroso**

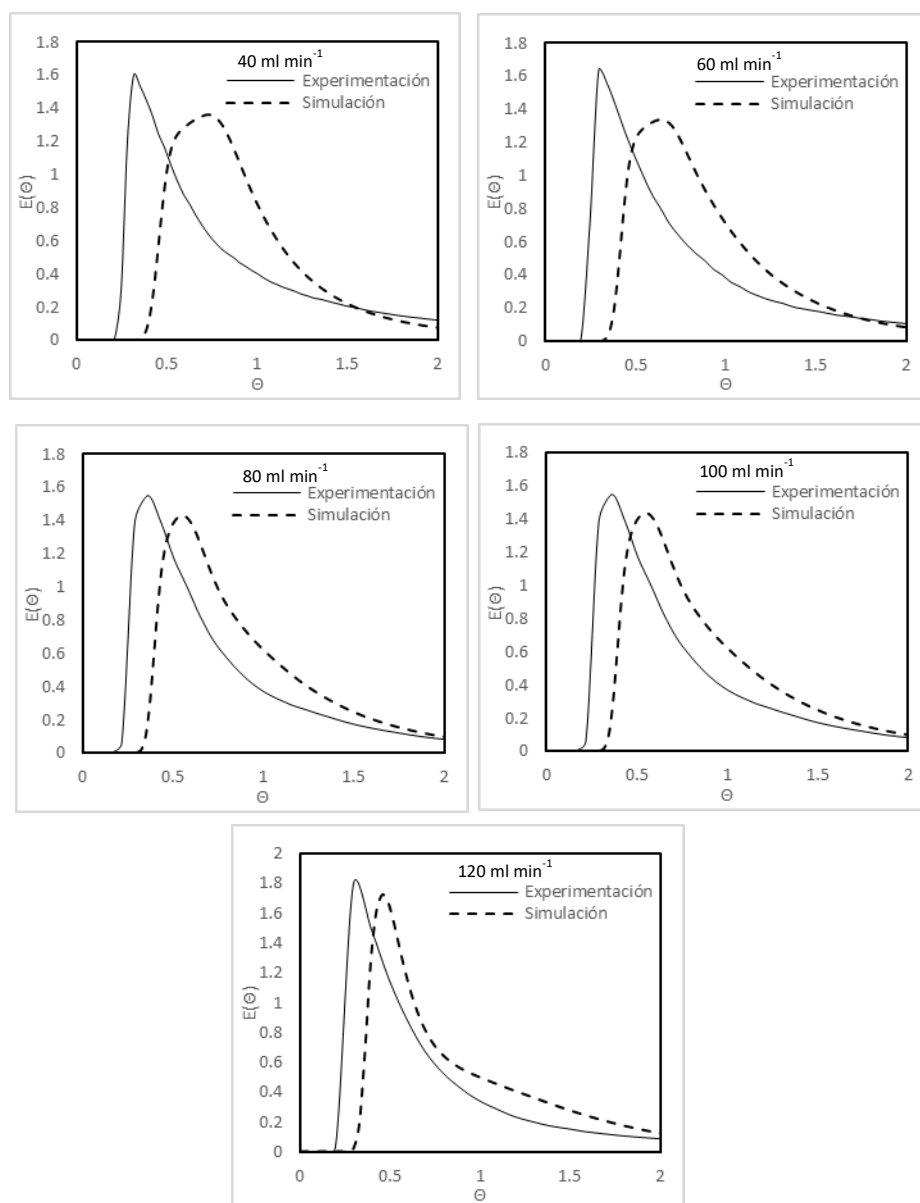
Para la comparación del desempeño del reactor con electrodos de geometría bidimensional y tridimensional poroso es necesario realizar un análisis adimensional de DTR, el cual mide el tiempo que tarda en salir el trazador y registra la concentración a la salida por medio del conductímetro. A su vez, este análisis nos permite interpretar que tan acercado a la idealidad es el tiempo de residencia de las especies dentro del reactor. La forma de interpretar un análisis adimensional de tiempo de residencia es mediante la elaboración de un diagrama  $E(\Theta)$  contra tiempo  $\Theta$  cuya distribución es una función gaussiana o forma de campana. La idealidad de una DTR adimensional es cuando el punto más alto de la campana se encuentra en  $\Theta=1$ . Si el pico se encuentra del lado  $\Theta<1$  quiere decir que dentro del reactor existen zonas de alta velocidad que obligan a las especies a salir antes de lo esperado, mientras que si el pico se encuentra del lado  $\Theta>1$  existen zonas de baja velocidad prolongando la residencia de las especies.

Dicho esto, los resultados de la experimentación y simulación de la celda Eco-cell con un electrodo bidimensional (figura 21) muestra el punto más alto de la campana a la izquierda de  $\Theta=1$  aunque se encuentran muy alejados a la idealidad. Se puede deducir que la cantidad de trazador dentro del reactor sale antes de tiempo debido a las canalizaciones que pueden observarse tanto en la experimentación como en la simulación. Algunas observaciones notables en las curvas DTR adimensionales experimental y de simulación es en los caudales de alimentación pues entre más aumenta, los picos de las campanas tienden a ser tener el mismo  $\Theta$ .



**Figura 21.** Resultados de la curva de distribución de tiempos de residencia adimensional en celda Eco-cell con electrodo bidimensional.

Por otro lado, en el caso de la celda Eco-cell con electrodo tridimensional poroso (figura 22), se puede observar que entre más aumenta el caudal de alimentación al reactor entre la simulación y la experimentación más acercado es el punto alto de las curvas DTR adimensional producto de la canalización.



**Figura 22.** Resultados de la curva de distribución de tiempos de residencia adimensional en celda Eco-cell con electrodo tridimensional poroso.



La simulación indica que entre menor sea el caudal de alimentación más acercado se encuentra de la idealidad pues en teoría un menor caudal mantendrá una residencia mayor de las especies. Sin embargo, comparando los resultados entre el caso de electrodo bidimensional y tridimensional poroso, este último se encuentra ligeramente más alejado de la idealidad del reactor a mayor caudal. Esto podría deberse que además de las canalizaciones encontradas en este caso, el fluido tiende a fluir por zonas libres de baja presión, por lo que dentro del fieltro puede haber distribuciones de velocidad bajas. Por estas razones, la entrada del fluido al reactor debe contar con distribuidores de flujo a la entrada del reactor para un mejor régimen de velocidades a lo largo de la celda o utilizando un electrodo poroso que abarque todo lo largo desde la entrada y la salida, así como una membrana que impida que el contra electrodo tenga contacto con el electrodo de trabajo.

Como se observaron en ambos casos, presentan dinámicas de fluido altas que alejan los resultados de la realidad propias del diseño de las dimensiones del reactor, por lo que es necesario probar distintos volúmenes de reactor, así como la longitud del mismo para conocer distintos resultados de  $\Theta$  que puedan encontrarse.

### **3.3. Caídas de presión experimental de celda Eco-cell en distintas geometrías**

Analizar las caídas de presión presentes en la celda Eco-cell nos permite estimar el desempeño energético del reactor tomando en cuenta para la alimentación de cualquier reactor de flujo es necesario transportar el fluido por medio de una bomba. Entre mayor sea la caída de presión, más potencia requerirá la bomba para enviar la cantidad de caudal necesaria al reactor.

Plantear la instalación de un electrodo cuya geometría tridimensional porosa dentro del reactor o de cualquier geometría que presente vías tortuosas en las que tiene que pasar el fluido provoca un esfuerzo que el fluido tiene que hacer para salir del reactor, por lo que la caída de presión será mayor que en aquellos electrodos bidimensionales.

Se cálculo por medio de manometría las caídas de presión con la ecuación 19, midiendo la altura del nivel del líquido (etanol) del manómetro.

$$P_1 - P_2 = \gamma_{H_2O} h [1 - SG] \quad (\text{Ec. 19})$$

Donde:

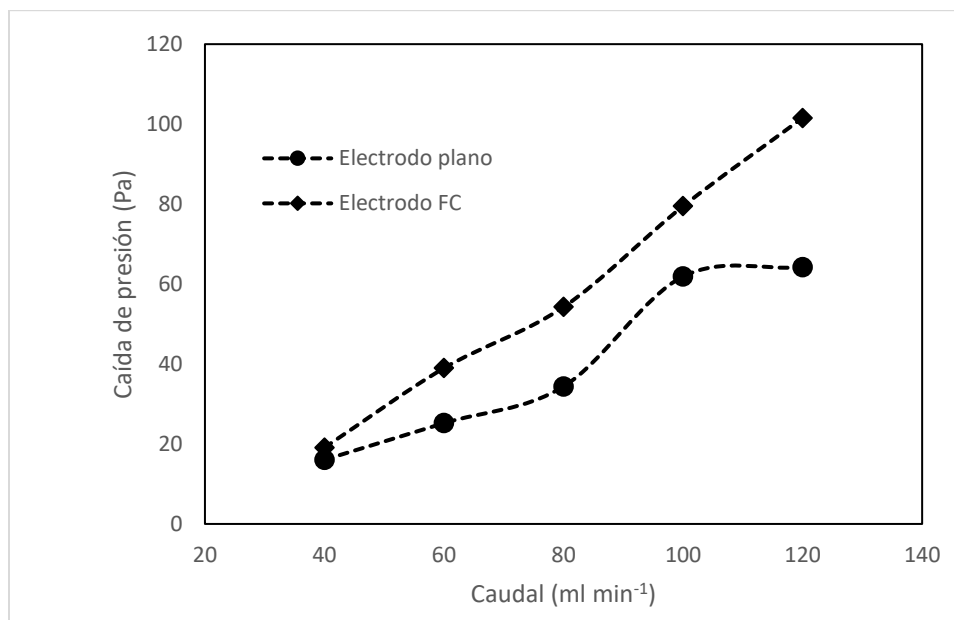
$P_1 - P_2$ : caída de presión.

$\gamma_{H_2O}$ : peso específico del agua.

h: altura de nivel del manómetro.

SG: densidad específica de líquido del manómetro (etanol).

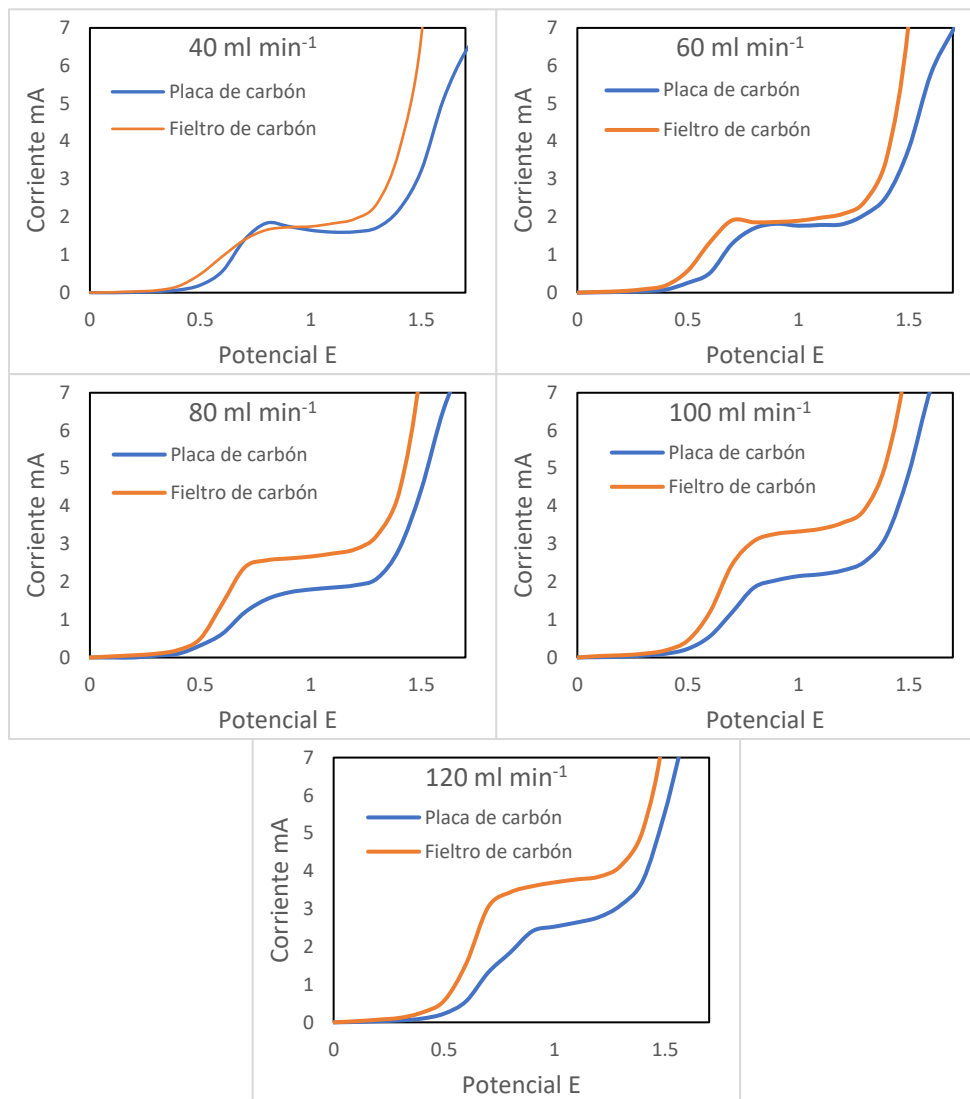
Indiferentemente, las caídas de presión dentro del reactor aumentan en medida que lo hace el caudal de alimentación al reactor. Por otro lado, es notable que la caída de presión es mayor en una celda Eco-cell con fieltro de carbón que en el electrodo de placa de carbón pues este último permite una mayor libertad de flujo dentro del reactor.



**Figura 23.** Comparaciones experimentales de las caídas de presión de electrodos de distintas geometrías de los electrodos en celda Eco-cell.

### 3.4. Caracterización de transporte de masa.

Para la caracterización experimental se realizó una galvanometría para la obtención de las curvas de corriente contra el potencial (figura 24).



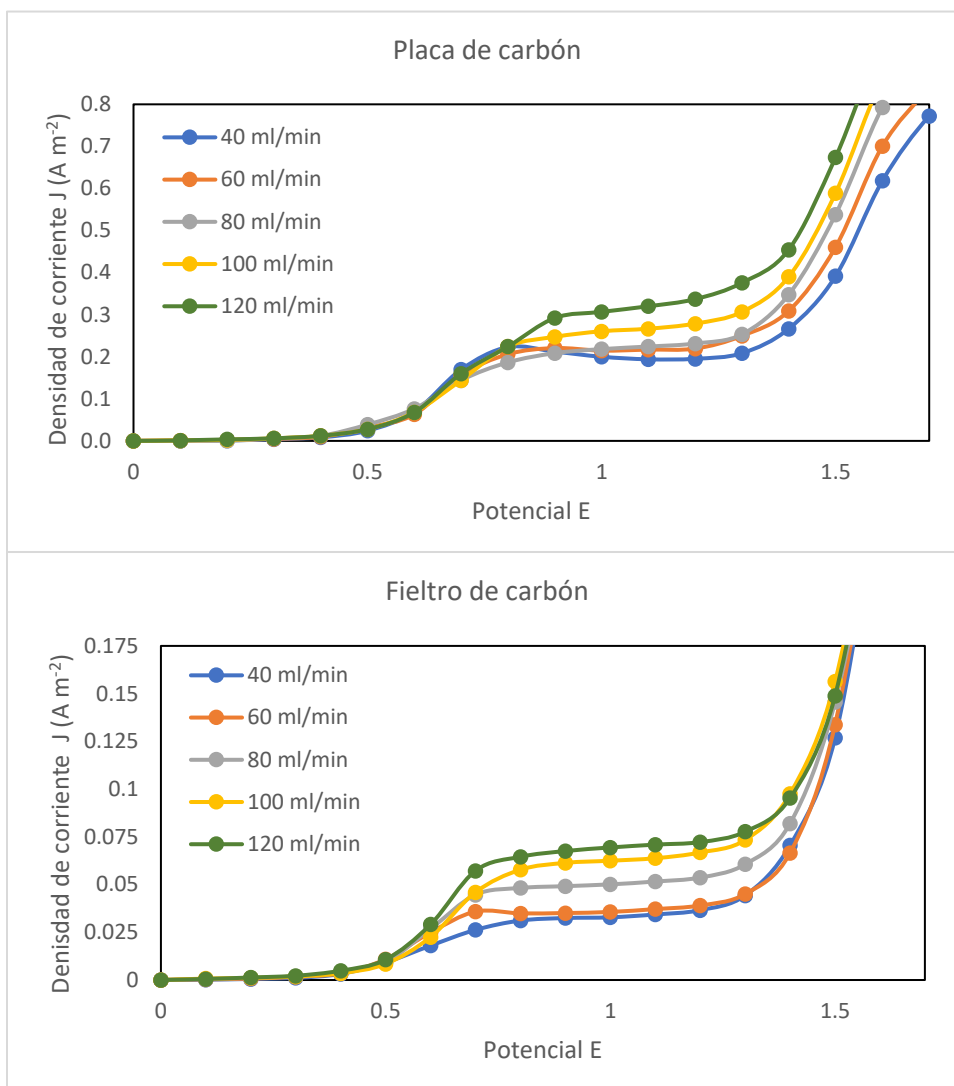
**Figura 24.** Resultados de las curvas de corriente contra potencial de la celda Eco-cell con electrodos de placa de carbón (bidimensional) y fieltro de carbón (tridimensional) en una solución acuosa de sulfato de sodio 0.5 M, ferrocianuro de potasio 15 mM y ferricianuro de potasio 5 mM a distintos caudales.

Lo que puede apreciarse en las geometrías es que las corrientes eléctricas obtenidas en el electrodo de fieltro de carbón tienen una mayor corriente en la región límite entre más aumente el caudal de alimentación donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas de la solución ferro-ferri y la diferencia es notable entre más aumenta el caudal de alimentación

en el reactor. Debido a que el fieltro posee una mayor área de contacto con la solución a diferencia del electrodo de placa de carbón, hace posible que parte de las especies electroquímicas reaccionen y se obtenga una mayor corriente en la lectura.

Sin embargo, recordando que en el análisis de perfiles de velocidades en ambas geometrías se encontraron zonas de alta velocidad por donde el fluido pasa, dejando zonas donde las especies electroquímicas no tienen el suficiente contacto con los electrodos y a que las especies salen antes del tiempo ideal para un buen desempeño.

En la figura 25 se muestran curvas de densidad de corriente contra el potencial, donde se puede apreciar que la densidad de corriente en el electrodo de placa de carbón alcanza valores mayores a los del electrodo de fieltro de carbón. Esto es porque mayor parte de la superficie del electrodo de placa tiene contacto con las especies electroquímicas que en el caso del electrodo de fieltro de carbón.



**Figura 25.** Curvas de densidad de corriente contra potencial de los electrodos de placa de carbón y fieltro de carbón en celda Eco-cell.

Los coeficientes de transporte de masa  $k_m$  obtenidas por medio de los resultados experimentales de la densidad de corriente en las distintas geometrías (tabla 2) muestra la razón en la que cambia este valor al aumentar el caudal de alimentación y la cantidad de área que los electrodos de trabajo tienen.

**Tabla 2.** Comparación entre coeficiente de transferencia de masa entre el electrodo de placa de carbón y filtro de carbón.

Caudal (ml min <sup>-1</sup> )	J (A m <sup>-1</sup> ) placa de carbón	k <sub>m</sub> (m s <sup>-1</sup> ) placa de carbón	J (A m <sup>-1</sup> ) filtro de carbón	k <sub>m</sub> (m s <sup>-1</sup> ) filtro de carbón
40	0.2085	1.441E-07	0.0443	3.059E-08
60	0.2497	1.725E-07	0.0450	3.111E-08
80	0.2533	1.750E-07	0.0606	4.188E-08
100	0.3067	2.119E-07	0.0734	5.069E-08
120	0.3758	2.596E-07	0.0777	5.367E-08

Las diferencias encontradas en el coeficiente de transferencia de masa a partir de su corriente límite en cada uno de los caudales de alimentación permiten apreciar que en el filtro de carbón gran parte del área no es aprovechada debido a superficie del electrodo que alberga la zona estancada donde es poca la circulación de las especies electroquímicas de este electrodo de trabajo.

Estos valores serán de utilidad para realizar comparaciones para el diseño de esta celda con dimensiones distintas que permitan entender y mejorar el desempeño de las baterías Eco-cell. Por ejemplo, los promotores de turbulencia, además de distribuir los regímenes de velocidad dentro de la celda, también puede incrementar el coeficiente de transporte de masa permitiendo una mejor distribución de las especies en la superficie del electrodo y por lo tanto ofrecer una densidad de corriente mayor sin variar los caudales de alimentación a un costo menor [22] .

## 4. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos de los perfiles de velocidad experimentales y simulación por medio de CFD muestran las zonas en las que el flujo tiende a fluir a velocidades altas y zonas con baja velocidad debido a que el diseño de la celda permite producir canalizaciones y zonas estancadas, por lo que es necesario implementar promotores de turbulencia para mejorar la distribución de las velocidades.
- Las gráficas de curvas de distribución de tiempos de residencia adimensionales muestran que la mayor cantidad de materia tienden a dejar el reactor antes de tiempo, lo cual se pudo complementar con lo observado las distribuciones de trazador en el reactor con las distintas geometrías de electrodos. Se encontró que en el electrodo de fieltro de carbón, el trazador sale en un tiempo menor que el esperado del reactor debido a las zonas estancadas dentro del fieltro.
- Las caídas de presión en el reactor aumentan proporcionalmente a mayor caudal de alimentación. Sin embargo, el electrodo de fieltro de carbón provoca que el fluido tenga mayor resistencia al flujo por la tortuosidad de su geometría, provocando que la bomba requiera mayor energía para transportar el fluido.
- Para el transporte de masa, el reactor con el electrodo de fieltro de carbón obtuvo corrientes eléctricas mayores a la placa de carbón. Sin embargo, debido a que el área de superficie del electrodo de fieltro es mayor, su coeficiente de transporte de masa es menor que en un electrodo de placa.

## 5. PERSPECTIVA

- Buscar metodologías para registrar de forma experimental los perfiles de velocidad del reactor Eco-cell con electrodo de geometría tridimensional porosa, que permita comparar los resultados obtenidos en la simulación.
- Evaluar las distribuciones de tiempo de residencia implementando promotores de turbulencia.
- Realizar simulaciones en el reactor Eco-cell con distintas dimensiones de celda que permitan disminuir la tendencia en formar canalizaciones evitando que el fluido salga antes de tiempo y aprovechar mejor las demás zonas dentro del mismo.
- Realizar las simulaciones de corriente límite en las distintas geometrías de electrodos e implementar promotores de turbulencia a la entrada de la celda.
- Llevar a cabo las mismas caracterizaciones experimentales de la distribución de velocidad, caída y de transporte de masa en una celda Eco-cell completa y en serie.



## 6. REFERENCIAS

- [1] Ottmar Edenhofer, Ramón Pichs-Madruga, Youba Sokona, Jan C. Minx, Ellie Farahani, Susanne Kadner, Kristin Seyboth, Anna Adler, Ina Baum, Steffen Brunner, Patrick Eickemeier, Benjamin Kriemann, Jussi Savolainen, Steffen Schlömer, Christoph von Stechow, Timm Zwickel, Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change, IPCC (2014).
- [2] Ramos-Gutiérrez, Leonardo de Jesús, & Montenegro-Fragoso, Manuel. (2012). La generación de energía eléctrica en México. *Tecnología y ciencias del agua*, 3(4), 197-211. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2007-24222012000400012](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-24222012000400012).
- [3] G.L. Soloveichik, Flow Batteries: Current Status and Trends, *Chem. Rev.* 115 (2015) 11533–11558.
- [4] Baxter R. Energy storage: an expanding role as distributed resources. 2003.
- [5] Dr. Johan Deconinck, Lecture Notes in Engineering, Current Distributions and Electrode Shape Changes in Electrochemical Systems.
- [6] P. Leung, X. Li, C. Ponce de Leon, L. Berlouis, C.T.J. Low, F.C. Walsh, Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage, *RSC Adv.* 2 (2012) 10125-10156.
- [7] C. Ponce de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D.A. Szanto, F.C. Walsh, Redox flow cells for energy conversion, *J. Power Sources* 160 (2006) 716-732.
- [8] 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.
- [9] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Redox flow batteries for energy storage: their promise, achievements and challenges, *Current Opinion in Electrochemistry* 16 (2019) 117–126.
- [10] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Mass transport and active area of porous Pt/Ti electrodes for the Zn-Ce redox flow battery determined from limiting current measurements, *Electrochimica Acta* 221 (2016) 154–166.
- [11] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Pressure drop through platinized titanium porous electrodes for cerium-based redox flow batteries, *Aiche J.* 64 (3) (2018) 1135-1146.
- [12] C.R. Dennison, E. Agar, B. Akuzum, E.C. Kumbur, Enhancing Mass Transport in Redox Flow Batteries by Tailoring Flow Field and Electrode Design, *J. Electrochem. Soc.* 163 (1) (2016) A5163-A5169.
- [13] H. Scott Fogler, Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, cuarta edición, Pearson Educación, 2008.
- [14] Perry, M. Darling, R. M. Zaffu, R. High Power density Redox Flow Battery Cells, *ECS Trans* (2013), 53 (7), 7-16.
- [15] Y. Cheng, H. Zhang, Q. Lai, X. Li, D. Shi, Performance gains in single flow zinc-nickel batteries through novel cell configuration, *Electrochim. Acta* (2013), 105, 618-621.

- [16] Mike L. Perry, High Power Density Redox Flow Battery Cells (2013), 10.1149/05307.0007ecst.
- [17] 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.
- [18] Woody, T. (2014, 25 abril). The Forever Battery. The Atlantic. <https://www.theatlantic.com/technology/archive/2014/04/the-forever-battery/361167/>
- [19] G.L. Soloveichik, Flow Batteries: Current Status and Trends, *Chem. Rev.* 115 (2015) 11549.
- [20] Huoug Le, T. X., Bechelany, M., & Cretin, M. Carbon felt based electrodes for energy and environmental applications: A review. *Carbon* (2017). 122, 564-591.
- [21] C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond, D. Robinson, Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 613-619.
- [22] L. Carlsson, B. Sandegren, D. Simonsson, M. Rihovsky, Design and Performance of a Modular Multi.purpose electrochemical reactor, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 342-346.
- [23] F. Crotonino, K. U. Mohmeyer, y D. R. Scharf, “Huntorf CAES: More than 20 Years of Successful Operation”, p. 7, 2001.
- [24] 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.
- [25] S. Nomura, T. Shintomi, S. Akita, T. Nitta, R. Shimada, S. Meguro, “Thecnical and Cost Evaluation on SMES for Electric Power Compensation”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 20, núm. 3, pp. 1373-1378, jun. 2010.
- [26] 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.