



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUIMICA



---

**“ESTUDIO DE LOS FENOMENOS  
DE TRANSPORTE EN PILAS DE COMBUSTIBLE  
Y REACTORES ELECTROQUIMICOS”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q. PABLO ESAÚ HIDALGO PIMENTEL**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

**OCTUBRE, 2012**

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:  
**I.Q. Pablo Esaú Hidalgo Pimentel**

DIRIGIDA POR:  
**Dr. Germán Orozco Gamboa**

## SINODALES

**Dr. Yunny Meas Vong**  
Presidente

---

Firma

**Dr. Germán Orozco Gamboa**  
Secretario

---

Firma

**Dr. Jorge Morales Hernández**  
Vocal

---

Firma



**I. Q. PABLO ESAÚ HIDALGO PIMENTEL**

M. en EQ.

2012



2.5 cm.



2.5 cm.

# RESUMEN

---

En el año 2000 el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica declaró como línea estratégica desarrollar la tecnología de pilas de combustible. Las cuales son una tecnología esencialmente electroquímica. Fue en el 2001 cuando se invirtió en la primera infraestructura de pilas de combustible. En el año 2003 cuando se obtuvo el primer proyecto patrocinado por CONACYT para desarrollar esta tecnología.

Una segunda línea de investigación se inicio cuando surgió la necesidad de producir hidrógeno puro libre de  $\text{CO}_2$ . La solución a esta problemática se planteo después de los estudios realizados a un hipoclorador solar el cual producía hipoclorito de sodio para la potabilización de agua, e hidrógeno puro el cual se desechaba.

El objetivo general de esta línea de investigación consiste en la integración de un hipoclorador para la potabilización de agua empleando energía solar como fuente primaria y la utilización del hidrógeno producido en una pila de combustible como fuente secundaria de alimentación y obtener de esta forma un mejor rendimiento energético.

Para poder realizar la integración de estos sistemas; es necesario primero diseñar equipos eficientes que puedan aprovechar al máximo posible los recursos que se implementan. Mencionado lo anterior es necesario estudiar los fenómenos de transporte para pilas de combustible y reactores electroquímicos con el fin de poder diseñar nuevos campos de flujo.

Dicho estudio nos ayudara al diseño y construcción de nuevos reactores y pilas de combustible, lo cuales podrán ser integrados con el fin de obtener un dispositivo que no solamente sea completamente autónomo a la red eléctrica si no que también sea altamente eficiente energéticamente.

El presente documento contiene el trabajo de tesis de Maestría en Electroquímica, del I.Q. P. E. Hidalgo. Este trabajo de tesis se divide en 4 secciones las cuales son descritas a continuación:

1. La primera parte corresponde a la introducción sobre la problemática de la utilización de agua no potable para consumo humano. Se describe la importancia del cloro para la potabilización de agua, se describe superficialmente el funcionamiento de las pilas de combustible; así como las diferencias entre las reacciones electroquímicas en sistemas microscópicos y

macroscópicos. La Justificación, Hipótesis y Objetivos son descritos en esta sección.

2. La segunda parte describe detalladamente el funcionamiento de las pilas de combustible. Se detalla cuales son los fenómenos de transporte más importantes dentro de la pila de combustible, así como las ecuaciones que los gobiernan. Se citan las publicaciones realizadas sobre el estudio de los campos de flujo en pilas de combustible, donde además se menciona la metodología utilizada; las publicaciones se presentan en el Anexo A. Se propone un modelo de corrección en comparación con resultados anteriores y se compara con nuevos campos de flujo diseñados para este trabajo de tesis.
3. En la tercera parte se describe la importancia de la Ingeniería Electroquímica, así como el proceso electroquímico de Cloro-Sosa. Se detalla los reactores usados en este trabajo de tesis, seguido de la descripción de los fenómenos de transporte que gobiernan estos sistemas. Se explica la Distribución de Tiempos de residencia y la Visualización de Flujo. Se describe la metodología empleada para el análisis por CFD, RTD y Visualización de Flujo de los reactores descritos anteriormente. Se comparan los resultados experimentales contra los obtenidos por simulación y se comparan con nuevos campos de flujos diseñados para este trabajo de tesis.
4. Concluimos los resultados de pilas de combustible y reactores electroquímicos y damos las perspectivas futuras de este proyecto.

## ABSTRACT

---

---

In the year 2000 the Center of Investigation and Technological Development in Electrochemistry declared as strategic line to develop the technology of fuel cells. This is an essentially electrochemical technology. It was in the 2001 when it was invested in the first infrastructure of fuel cells. In the year 2003 when the first project was obtained sponsored by CONACYT to develop this technology.

A second investigation line is beginning when emerge the necessity of produce hydrogen pure free of CO<sub>2</sub>. The solution to this problem is outlines after of the studies carried out to a solar hypochlorinator which produced sodium hypochlorite for the water potabilization, and hydrogen pure which was discarded.

The general objective of this investigation line consists on the integration of a hypochlorinator for the water potabilization using solar energy as primary source and uses the hydrogen in a fuel cell as secondary source and obtains of this way a better energy yield.

To be able to carry out the integration of these systems; it is necessary first to design efficient equipment that can take advantage of the possible maximum the resources that are implemented. Said this, is necessary to study the transport phenomena of fuel cells and electrochemical reactors with the purpose of designing new fields of flow.

This study helped us to the design and construction of new reactors and fuel cells, these devices will be able to be integrated with the purpose of obtaining a equipment that is not only totally autonomous to the electric installation if not that it is also highly efficient.

The present document contains the work of thesis of Master in Electrochemistry, of the I.Q. P. E. Hidalgo. This work of thesis is divided in 4 sections which are described next:

1. The first part corresponds to the introduction on the problem of the use of non drinkable water for human consumption. The importance of the chlorine is described for the water potabilization, it is described the operation of the fuel cells superficially; as well as the differences among the electrochemical reactions in microscopic and macroscopic systems. The Justification, Hypothesis and Objectives are described in this section.
2. The second part describes the operation of the fuel cells detailed. It is described which are the most important transport phenomena inside the fuel

cells and the equations that govern them. They make an appointment the publications carried out on the study of the flow fields in fuel cells, where the used methodology is also mentioned; the publications are presented in the Annexed A. Correction model is proposes in comparison with previous results and is compared with new fields of flow designed for this work of thesis.

3. In third part it describes the importance of the Electrochemical Engineering, as well as the electrochemical process of Chlorine-Alkali. The reactors used in this work of thesis are detailed, followed by the description of the transport phenomena that they govern these systems. It is explained the Resident Time Distribution and the Flow Visualization. The used methodology is described for the analysis by CFD, RTD and Flow Visualization of the reactors described previously. The experimental results are compared against those obtained by simulation and they are compared with new flow fields designed for this work of thesis.
4. We conclude the results of fuel cells and electrochemical reactors and we give the future perspectives of this project.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de  
Investigación y Desarrollo Tecnológico en  
Electroquímica (CIDETEQ)**

## **AGRADECIMIENTOS**

---

Agradezco enormemente a mi familia porque gracias a al apoyo y consejos, he llegado a realizar una de mis más grandes metas la cual constituye la herencia más valiosa que pudiera recibir y sobre todo agradezco a mi esposa Berenice ya que sin su apoyo y compañía nunca hubiese podido superar todos los obstáculos que se me han presentaron, gracias por estar conmigo en todo momento.

Al Dr. Germán Orozco Gamboa por las asesorías, su valiosa colaboración y apoyo durante la realización de esta tesis; al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica por darme el espacio para poder realizar mis actividades.

A los integrantes del comité tutorial, Dr. Yunni Meas Vong, Dr. Jorge Morales por las críticas y sugerencias que enriquecieron a este trabajo.

A CONACIT por el apoyo económico brindado a través de su programa de becas.

A mis compañeros y amigos con los que llegue a la ciudad de Querétaro y a todas aquellas personas que conocí durante toda mi estancia que ahora considero mis amigos.

# ÍNDICE

---

## Parte 1

|       |  |   |
|-------|--|---|
| 1.1   | Antecedentes .....                                 | 2 |
| 1.1.1 | <i>Agua sin potabilizar, problema social</i> ..... | 2 |
| 1.1.2 | <i>La importancia del cloro</i> .....              | 3 |
| 1.1.3 | <i>Pila de combustible</i> .....                   | 4 |
| 1.1.4 | <i>Reacciones electroquímicas masivas</i> .....    | 5 |
| 1.1.5 | <i>Referencias</i> .....                           | 6 |
| 1.2   | Justificación .....                                | 7 |
| 1.3   | Hipótesis .....                                    | 7 |
| 1.4   | Objetivos .....                                    | 8 |

## Parte 2

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 2.1   | ¿Qué es una Pila de Combustible? .....                                    | 10 |
| 2.1.1 | <i>Ciclo de Carnot</i> .....  | 11 |
| 2.1.2 | <i>Historia de las Pilas de Combustible</i> .....                         | 12 |
| 2.1.3 | <i>Tipos de Pilas de Combustible</i> .....                                | 13 |
| 2.1.4 | <i>Funcionamiento de una PEMFC</i> .....                                  | 16 |
| 2.1.5 | <i>Componentes de una pila de Combustible</i> .....                       | 17 |
| 2.2   | Fenómenos de transporte dentro de una Pila de Combustible.....            | 18 |
| 2.2.1 | <i>Movimiento de los gases en los canales de flujo</i> .....              | 19 |
| 2.2.2 | <i>Movimiento de los gases en el difusor de gas</i> .....                 | 20 |
| 2.2.3 | <i>Transporte de masa en los canales de flujo y el difusor de gas</i> ... | 21 |
| 2.2.4 | <i>Resolución de las ecuaciones diferenciales parciales</i> .....         | 22 |
| 2.3   | Trabajos publicados.....  | 23 |
| 2.4   | Resultados.....   | 24 |
| 2.4.1 | <i>Modelo de corrección</i> .....   | 24 |
| 2.4.2 | <i>Aplicación del modelo de corrección a nuevas topologías</i> .....      | 27 |
| 2.4.3 | <i>Aplicación del modelo de corrección a las topologías estudiadas</i>    | 32 |
| 2.5   | Conclusiones preliminares.....  | 34 |
|       | Referencias.....  | 34 |

## Parte 3

|       |                                   |    |
|-------|-----------------------------------|----|
| 3.1   | Ingeniería Electroquímica.....    | 38 |
| 3.2   | Proceso Cloro-Álcali.....         | 40 |
| 3.2.1 | <i>Hipoclorito de sodio</i> ..... | 42 |

---

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.3   | Celda de electrólisis.....                                       | 44 |
| 3.3.1 | <i>Reactor de Placas Paralelas</i> .....                         | 44 |
| 3.3.2 | <i>Reactor Cilíndrico</i> .....                                  | 45 |
| 3.4   | Fenómenos de transporte dentro de un reactor electroquímico..... | 47 |
| 3.5   | Distribución de tiempos de residencia.....                       | 51 |
| 3.5.1 | <i>Medición de la RTD</i> .....                                  | 54 |
| 3.5.2 | <i>Modelo de compartimentos</i> .....                            | 57 |
| 3.6   | Visualización de flujo.....                                      | 57 |
| 3.7   | Metodología.....   | 59 |
| 3.7.1 | <i>Aplicación de la simulación CFD</i> .....                     | 59 |
| 3.7.2 | <i>Aplicación del experimento del impulso</i> .....              | 62 |
| 3.7.3 | <i>Aplicación de la visualización de flujo</i> .....             | 63 |
| 3.8   | Resultados.....  | 64 |
| 3.8.1 | <i>Reactor cilíndrico</i> .....                                  | 65 |
| 3.8.2 | <i>Reactor de placas paralelas</i> .....                         | 70 |
| 3.8.3 | <i>Nuevos diseños</i> .....                                      | 80 |
| 3.9   | Conclusiones preliminares.....                                   | 82 |
|       | Referencias.....   | 83 |

#### **Parte 4**

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.1   | Conclusiones.....                      | 89 |
| 4.1.1 | <i>Pilas de combustible</i> .....      | 89 |
| 4.1.2 | <i>Reactores electroquímicos</i> ..... | 90 |
| 4.2   | Perspectivas.....                      | 92 |

#### **Anexos**

- Anexo A – Documentos Publicados
  - Anexo B – Patrones de Flujo
-

# Parte I

---

## Introducción

*El agua es el elemento y principio de las cosas.*

**Tales de Mileto**

### **Índice**

|       |  |   |
|-------|--|---|
| 1.1   | Antecedentes .....                                 | 2 |
| 1.1.1 | <i>Agua sin potabilizar, problema social</i> ..... | 2 |
| 1.1.2 | <i>La importancia del cloro</i> .....              | 3 |
| 1.1.3 | <i>Pila de combustible</i> .....                   | 4 |
| 1.1.4 | <i>Reacciones electroquímicas masivas</i> .....    | 5 |
| 1.1.5 | <i>Referencias</i> .....                           | 6 |
| 1.2   | Justificación .....                                | 7 |
| 1.3   | Hipótesis .....                                    | 7 |
| 1.4   | Objetivos .....                                    | 8 |

## **1.1. Antecedentes**

### **1.1.1. Agua sin potabilizar, problema social.**

Un remanente de casi cualquier sociedad es el nulo acceso que tienen ciertos sectores de una población al agua potable. Mundialmente, la falta de servicios de evacuación sanitaria de desechos y de agua limpia para beber, cocinar y lavar es la causa de más de 12 millones de defunciones por año. El agua no salubre es portadora de enfermedades como el cólera, fiebre tifoidea, shigella, poliomiélitis, meningitis y hepatitis A y E [1].

Dentro de los primeros 6 meses del 2010 en México se reportado 840 189 casos de infección intestinal aguda en menores de cinco años de edad [2] y la epidemia de cólera en Haití que inicio en octubre del 2010 causo 5 506 decesos y la hospitalización de 191 508 personas [3], lo cual se podría evitar si las personas tuvieran acceso a agua potabilizada. La principal razón de que las personas no tengan acceso a agua potable, es que no existe una red de distribución que permita el abastecimiento de este vital líquido a todas las personas del país.

La practica más común para el saneamiento del agua, es el calentamiento hasta su punto de ebullición, eliminando así los agentes patógenos causantes de enfermedades, pero esta práctica limita los volúmenes de agua saneada exclusivamente solo para beber y cocinar, además de que el tratamiento térmico solo es una solución temporal, ya que el agua saneada por este método se puede contaminar nuevamente; asimismo para evitar riesgos a la salud es necesario usar agua limpia no solamente para consumo humano, sino también para su uso en la higiene personal así como en la preparación de los alimentos.

Una solución para el abastecimiento de agua potable a comunidades, es el empleo de agentes desinfectantes en el agua recolectada dentro de una comunidad y existen varios agentes desinfectantes dentro de los cuales sobresale el hipoclorito de sodio por ser muy efectivo y económico para la potabilización de agua. Este método potabilización es el único que garantiza que el agua potable este en buen estado durante más tiempo. La cloración impide además que proliferen las algas y los hongos en los depósitos de almacenamiento. El uso de otras técnicas como desinfección con

ozono o con radiación ultravioleta, aunque son también eficaces, tienen el inconveniente de ser de acción temporal.

Es necesario observar que las comunidades que no cuentan con el servicio de agua potable, también pueden carecer de otros servicios, como es la energía eléctrica, que es un factor importante a la hora de presentar soluciones técnicas para estos problemas.

### **1.1.2. La importancia del cloro.**

El proceso electroquímico de Cloro-Sosa es uno de los más importantes a nivel mundial ya que los productos obtenidos son utilizados como materias primas para numerosos procesos en la industria química; la importancia del cloro es tan grande que la producción de dicho gas es utilizada como indicador del estado de la industria química de un país [4]. Una muy importante área de aplicación del cloro es en la desinfección y potabilización de aguas para consumo humano en la cual el cloro puede ser empleado directamente como cloro gaseoso o en forma de disolución como hipoclorito de sodio.

El cloro en condiciones normales y en estado puro, forma dicloro: un gas amarillo-verdoso, formado por moléculas diatómicas ( $\text{Cl}_2$ ) que es 2,5 veces más pesado que el aire, es de mal olor y tóxico. Esta toxicidad que presenta el cloro, lo hace una sustancia peligrosa y requiere de un manejo especial, su manipulación y traslado solo puede ser realizado por personas calificadas; pero una alternativa viable al uso del cloro para la potabilización de aguas es a través del hipoclorito de sodio, de fácil fabricación y no es tóxico en bajas cantidades, lo que significa que puede ser manejado sin mayores riesgos.

La fabricación de hipoclorito de sodio se realiza mezclando Cloro diatómico  $\text{Cl}_2$  con una solución de hidróxido de sodio  $\text{NaOH}$ , como muestra en la siguiente ecuación.

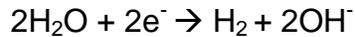


Pero el manejo de Cloro ( $\text{Cl}_2$ ) en estado gaseoso puede generar costos elevados y volver el proceso poco seguro para la salud de los operadores. La mejor alternativa para obtener el hipoclorito de sodio es realizando una electrólisis de una solución

concentrada de NaCl, ya que de esta forma eliminamos el peligro y reducimos los costos asociados al manejo del Cloro en forma gaseosa. La reacción anódica se presenta a continuación:



La reacción catódica es la siguiente:



En el ánodo se presenta la evolución de  $\text{Cl}_2$  el cual al estar en la misma solución reacciona directamente con los iones hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ), que se genera en el cátodo, formando los iones hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ). En la reacción catódica se presenta como subproducto hidrógeno, el cual puede ser empleado como fuente de energía en una pila de combustible.

### **1.1.3. Pila de combustible.**

Una pila de combustible, también llamada célula o celda de combustible es un dispositivo electroquímico de conversión de energía similar a una batería, es decir, en ambos dispositivos las reacciones químicas producen electricidad. Las pilas de combustible, a diferencia de las baterías, están diseñadas para permitir el reabastecimiento continuo de reactivos; esto significa que, producen electricidad mientras está sea alimentada por los reactivos. Los reactivos más usados son el hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) como agente reductor, aunque dependiendo del tipo de pila se pueden utilizar metano, metanol, etc, y el oxígeno ( $\text{O}_2$ ) como agente oxidante, por lo general proveniente del aire. Los productos son electricidad, calor y agua.

Es posible usar el Hidrógeno que provienen de la reacción de electrólisis de una salmuera de Cloruro de Sodio (NaCl) para alimentar una pila de combustible. Las reacciones electroquímicas de las pilas de tipo de membrana protónica (PEM, Proton Exchange Membrane) son las siguientes [5]:

- Ánodo:  $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- Cátodo:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

El amplio desarrollo de la industria metal mecánica en México, nos ofrece la posibilidad de diseñar y fabricar las placas de flujo para pilas de combustible, con relativa facilidad y costos competitivos.

#### **1.1.4. Reacciones Electroquímicas masivas.**

En la mayoría de los sistemas electroquímicos, se estudian procesos con un área de electrodo y un volumen de disolución pequeños (sistemas microscópicos). Estos experimentos pueden realizarse por periodos de tiempo relativamente largos sin apreciables cambios en la concentración de los reactantes y productos dentro del bulto de la disolución. Por ejemplo, si consideramos una disolución con una concentración de  $5 \times 10^{-3}$  M de un reactivo X con un volumen de  $100 \text{ cm}^3$ , asumiendo que el experimento se realiza por una hora con un promedio de  $100 \mu\text{A}$  ( $1 \text{ mA/cm}^2$ , con un área de electrodo de  $0.1 \text{ cm}^2$ ), solo  $0.36 \text{ C}$  de electricidad pasará durante ese periodo de tiempo y la concentración en el bulto de la especie electroactiva decrece menos del 1%. Ahora, si se dejan todas las condiciones iniciales iguales excepto que el área del electrodo cambia a  $100 \text{ cm}^2$ , con una intensidad de corriente de  $0.1 \text{ A}$  (una densidad de corriente  $1 \text{ mA/cm}^2$ , igual que el anterior), la especie electroactiva será consumida por completo en menos de 10 minutos. Los sistemas con reacciones electroquímicas masivas (sistemas macroscópicos) se caracterizan por usar altas intensidades de corriente y escalas de tiempo experimentales en órdenes de minutos y horas [6].

Debido a lo anterior, los sistemas macroscópicos dejan de cumplir con la condición de frontera  $C_0(x, t) = C_0^*$  cuando  $x \rightarrow \infty$ , ya que los cambios de concentración sobre la superficie del electrodo y hacia el bulto de la disolución son considerables, afectado enormemente las distribuciones de corriente sobre los electrodos y a su vez afectando el rendimiento del sistema.

Bajo condiciones macroscópicas los procesos cinéticos tienen igual o menor importancia que los procesos de transferencia de masa, esto es debido a que el flux de masa que se genera por la cinética electródica es mayor al flux de masa que se puede generar por los procesos de transferencia de masa dentro del sistema (Difusión, Convección y Migración). Esto quiere decir que el sistema ya no está limitado por los procesos de transferencia de carga, ahora son los procesos de transferencia de masa

los que limitan al sistema. En estos sistemas la energía cinética del electrolito o disolución, así como la geometría de los electrodos toman una importancia relevante.

### **Referencias**

1. Hinrichsen, D., Robey, B., and Upadhyay, U.D. Soluciones para un mundo con escasez de agua. Population Reports, Serie M, No. 14. Baltimore, Johns Hopkins School of Public Health, Population Information Program, septiembre de 1998.
2. Boletín Semanal de Asuntos Relevantes - Enfermedades Diarreicas (EDA's), julio 2010, Secretaria de Salud.
3. Haití registra 5.506 muertes por cólera, EFE, 24 de junio de 2011. Consultado el 26 de junio de 2011. <http://goo.gl/9AmLu>
4. I. Moussallem, J. Jörissen, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek; Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects; J Appl Electrochem; 2008.
5. Frano Barbir, PEM Fuel Cells Theory and Practice, Elsevier, 2005.
6. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner; Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Second Edition; John Wiley & Son, Inc., 2001, pg 417.

## **Justificación**

La potabilización de agua con Hipoclorito de sodio es una solución real para un problema social en México, para lograrlo es necesario eficientizar la producción de Hipoclorito de sodio en un reactor de electrólisis, así como la utilización del Hidrogeno producido en pilas de combustible para la generación de energía eléctrica. Evaluando diferentes campos de flujo en ambos sistemas es posible mejorar el rendimiento.

## **Hipótesis**

Conociendo los límites de un sistema a través de los fenómenos de transporte en sistemas macroscópicos, es posible diseñar nuevas geometrías que permitan un mejor desempeño con respecto a las tecnologías actuales disponibles.

## **Objetivos**

### ***Objetivo General***

- Diseñar geometrías de campos de flujo tanto para Pilas de Combustible tipo PEM, como para un Reactor de Electrólisis para la producción de Hipoclorito de Sodio que sean más eficientes hidrodinámicamente que los diseños existentes en la actualidad.

### ***Objetivos Específicos***

- Evaluar geometrías de campo de flujo propuestas por Rivas empleando Dinámica de Fluidos Computacional.
- Estudiar mediante Dinámica de Fluidos Computacional los diseños propuestos tanto para pilas de combustible como para Reactores de Electrólisis.
- Generar la información para poder diseñar un reactor electroquímico que sea más eficiente que los actuales empleando Dinámica de Fluidos Computacional.

## Parte 2

---

# La Pila de Combustible

*Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano.*

Sir Isaac Newton

### Índice

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 2.1   | ¿Qué es una Pila de Combustible? .....                                    | 10 |
| 2.1.1 | <i>Ciclo de Carnot</i> .....  | 11 |
| 2.1.2 | <i>Historia de las Pilas de Combustible</i> .....                         | 12 |
| 2.1.3 | <i>Tipos de Pilas de Combustible</i> .....                                | 13 |
| 2.1.4 | <i>Funcionamiento de una PEMFC</i> .....                                  | 16 |
| 2.1.5 | <i>Componentes de una pila de Combustible</i> .....                       | 17 |
| 2.2   | Fenómenos de transporte dentro de una Pila de Combustible.....            | 18 |
| 2.2.1 | <i>Movimiento de los gases en los canales de flujo</i> .....              | 19 |
| 2.2.2 | <i>Movimiento de los gases en el difusor de gas</i> .....                 | 20 |
| 2.2.3 | <i>Transporte de masa en los canales de flujo y el difusor de gas</i> ... | 21 |
| 2.2.4 | <i>Resolución de las ecuaciones diferenciales parciales</i> .....         | 22 |
| 2.3   | Trabajos publicados.....  | 23 |
| 2.4   | Resultados.....   | 24 |
| 2.4.1 | <i>Modelo de corrección</i> .....   | 24 |
| 2.4.2 | <i>Aplicación del modelo de corrección a nuevas topologías</i> .....      | 27 |
| 2.4.3 | <i>Aplicación del modelo de corrección a las topologías estudiadas</i>    | 32 |
| 2.5   | Conclusiones preliminares.....  | 34 |
|       | Referencias.....  | 34 |

## *Resumen*

En esta sección se presenta el estudio mediante simulación de la dinámica de fluidos de los fenómenos de transporte dentro de una pila de combustible, analizando diferentes topologías de campo de flujo con el objeto de optimizar los diseños para obtener un mejor rendimiento. También se desarrolló un modelo empírico para la corrección de la curva de descarga de una celda de combustible simulada con el fin de tener una mejor aproximación a la realidad. Con la información obtenida podemos obtener una predicción del comportamiento de una pila de combustible cuando se usa una topología en específico.

### **2.1. ¿Qué es una Pila de Combustible?**

Una Pila de Combustible es un dispositivo que transforma directamente la energía química en energía eléctrica [1]. La ventaja que presentan estos dispositivos para la generación de energía, a diferencia de los motores de combustión interna, es que no requiere varias etapas de conversión de energía; el proceso típico para la generación de energía eléctrica usando motores de combustión interna es:

- La energía química contenida en el combustible se convierte en calor.
- Los gases calientes generados de la combustión se expanden dentro de los pistones del motor que están sujetos a un cigüeñal.
- Este movimiento mecánico genera que el cigüeñal gire dentro de un dispositivo llamado dinamo que genera energía eléctrica mediante del fenómeno de inducción magnética.

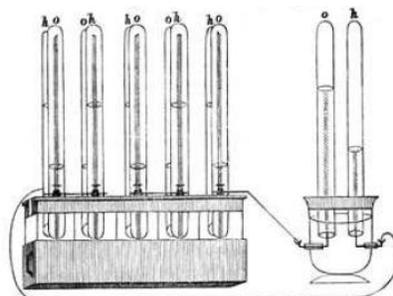


Figura 2.1 - Dibujo de W. Grove de una "batería de gas". Publicado en *On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum*, W. R. Grove.

Una Pila de Combustible genera energía eléctrica en un solo paso y además al no tener partes móviles no se generan pérdidas por fricción. Una Pila de Combustible,

aunque posee componente y características similares a algunas de las baterías típicas, difiere de ellas en varios aspectos. La batería es un dispositivo de almacenamiento de energía. La máxima energía disponible está determinada por la cantidad de reactivo químico almacenado dentro de la propia batería. La batería cesará de producir energía eléctrica cuando los reactivos químicos se hayan consumido (es decir, se habrá descargado). En una batería secundaria, los reactivos químicos son regenerados mediante recarga eléctrica, lo cual consiste en suministrar energía a la batería desde una fuente externa. La Pila o Celda de Combustible, por el contrario, es un dispositivo de conversión de energía que teóricamente tiene la capacidad de producir energía eléctrica durante tanto tiempo como sean suministrado el combustible (reductor) y el comburente (oxidante) a los electrodos [2].

### **2.1.1. Ciclo de Carnot.**

La ventaja que tienen las Pilas de Combustible sobre las maquinas térmicas, como los motores de combustión interna, es que no están sujetos al ciclo de Carnot debido a que no tienen un límite teórico en la temperatura [2, p. 2-19]. Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832), reconocido por ser el fundador de la termodinámica, estableció los primeros estudios sobre la termodinámica en su obra maestra *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas adecuadas para desarrollar esta potencia* (*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, ed. Bachelier, París, 1824.). Carnot establece el principio del máximo rendimiento de una maquina térmica en función de la temperatura de su fuente caliente y su fuente fría y se demuestra que ninguna maquina térmica puede alcanzar el rendimiento teórico de Carnot, que es el máximo rendimiento posible para este tipo de maquinas.

El ciclo de Carnot dice que para una maquina que trabaja absorbiendo calor  $Q_1$  de una fuente de alta temperatura al realizar un trabajo  $W$  esta cede un calor  $Q_2$  a una fuente de baja temperatura, el rendimiento  $\eta$  queda descrito como:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad 2.1$$

Como  $Q_2$  nunca podrá ser cero y además de que parte del trabajo realizado también genera calor, el rendimiento jamás será del 100%.

### **2.1.2. Historia de las Pilas de Combustible.**

Antes de continuar con el funcionamiento de una Pila de Combustible y terminar de entender porque estos dispositivos son más eficientes que las maquinas térmicas daremos una pequeña revisión a la historia y los tipos de Pilas de Combustible que han surgido a lo largo de los años.

El descubridor del principio de operación de una Pila de Combustible, usando gases como combustibles, se le atribuye a Sir William Grove en 1839 [1, p. 4] (figura 1), aunque por el mismo periodo de tiempo el científico suizo Cristian F. Shoenbein describió independientemente un efecto muy similar. El inglés Francis T. Bacon empezó a trabajar de forma práctica con Pilas de Combustible en 1937, y logro desarrollar a finales de la década de 1950 una Pila de Combustible de 6 kW. Las primeras aplicaciones prácticas fueron para el programa espacial de Estados Unidos, en el cual General Electric desarrollo la primera Pila de Combustible de Membrana Polimérica, la cual fue usada en el programa Gemini en los años 1960's y seguido por el programa Apollo; las Pilas de Combustible usadas en los programas espaciales suministraban energía eléctrica a los sistemas de apoyo vital, el sistema de navegación y las comunicaciones.

A mediados de la década de 1960 las Pilas de Combustible cayeron en desuso, utilizandose únicamente en los programas espaciales hasta el día de hoy; fue en 1989 cuando Perry Energy Systems, una división de Perry Technologies y trabajando en conjunto con Ballard, una empresa emergente de Canadá, desarrollaron satisfactoriamente un submarino alimentado por Pilas de Combustible de membrana intercambiadora de protones (PEM) y 1993 Ballard Power Systems desarrollo autobuses alimentados por Pilas de Combustible [3]. A principios del año 2000 muchas empresas emergieron con la promesa de una nueva revolución energética, una nueva industria había nacido, pero eventualmente en el 2001 muchas cerraron junto con el resto del mercado; aunque el interés científico y tecnológico permaneció ya que el numero de patentes, principalmente en Estados Unidos y Japón, fue incrementándose

[4, 5]. En la figura 2.2 se observa la línea de tiempo en el desarrollo de pilas de combustible.

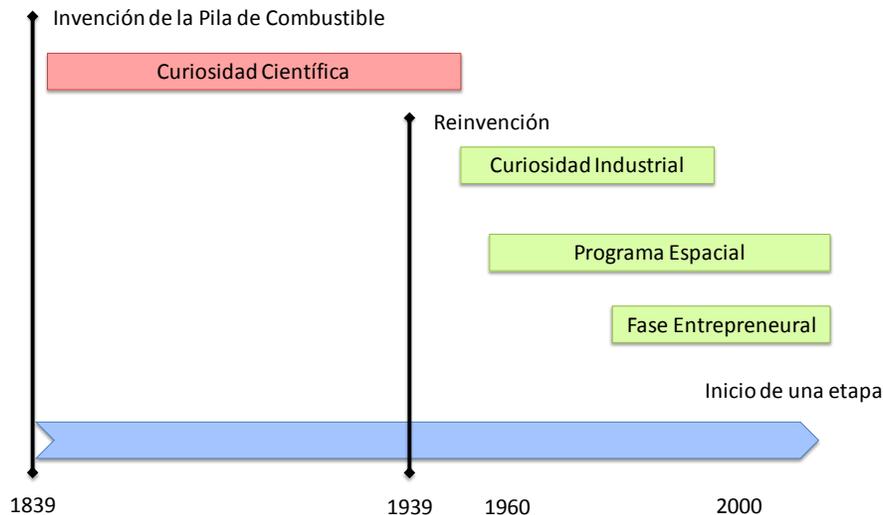


Figura 2.2 - Línea histórica sobre Pilas de Combustible.

### 2.1.3. Tipos de Pilas de Combustible.

A lo largo de la historia (aunque no se especifica en la sección anterior) se han desarrollado varios tipos de Pilas de Combustible; la clasificación de estos dispositivos puede dividirse en diversas categorías dependiendo del tipo de combustible y oxidante usado, el tipo de electrolito, la temperatura de operación, etc. La clasificación más empleada a la ahora de categorizar las Pilas de Combustibles es por el tipo de electrolito empleado. La clasificación incluye a 1) Pila de Combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), 2) Pila de Combustible alcalina (AFC), 3) Pila de Combustible de ácido fosfórico (PAFC), 4) Pila de Combustible de carbonatos fundidos MCFC, 5) Pila de Combustible de óxidos sólidos (SOFC), esta última se puede subdividir en dos secciones más, las Pilas de Combustible de óxidos sólidos para temperaturas intermedias (ITSOFC) y las Pilas de Combustibles de óxidos sólidos tubulares (TSOFC) [2, p. 1-3].

El orden de listados de las Pilas de Combustible antes mencionadas se determina por el rango de temperaturas de operación, en donde las PEMFC operan en un rango de  $\sim 80^{\circ}\text{C}$ , las AFC  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ , las PAFC  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ , las MCFC  $\sim 650^{\circ}\text{C}$ , las ITSOFC  $\sim 800^{\circ}\text{C}$  y las TSOFC  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ . A continuación se describirá brevemente

cada uno de los tipos de Pila de Combustible que se mencionan anteriormente [2, p. 1-3].

- **PEMFC:** Como su nombre lo indica la Pila de Combustible de membrana intercambiadora de protones emplea una membrana como electrolito la cual permite el transporte de protones. El manejo del agua en la membrana es crítico para un buen desempeño, lo cual obliga a operar la pila en condiciones que no permitan una rápida evaporación y así mantener hidratada la membrana. La mayor limitación de este tipo de Pilas es la temperatura, ya que a valores mayores de 120° C la membrana empieza a degradarse. Generalmente se emplean grandes cargas de Platino y esto encarece la pila. A pesar de sus limitaciones este tipo de pilas despierta un gran interés en la comunidad científica debido a las ventajas que tiene, como la portabilidad y la compatibilidad con varios combustibles como pueden ser Hidrogeno y Metanol (DMFC).
- **AFC:** La Pila de Combustible alcalina emplea un electrolito liquido que a altas temperaturas (~250° C) es una solución concentrada de KOH (85 wt%), o para temperaturas inferiores a 120° C es una solución menos concentrada de KOH (35-50 wt%). El electrolito se encuentra confinado, por lo general, en una matriz de asbestos y permite el empleo de diversos materiales como electrocatalizadores (Ni, Ag, Óxidos metálicos, Metales nobles, etc.). El combustible está limitado únicamente a Hidrogeno y el CO y CO<sub>2</sub> contaminan el electrolito disminuyendo así el rendimiento.
- **PAFC:** Esta Pila de Combustible emplea acido fosfórico concentrado al 100% como electrolito con una rango de operación entre 150 a 220° C. A bajas temperaturas el acido presenta una baja conductividad iónica, y el CO envenena al Platino presente como catalizador en el ánodo. La matriz contenedora del acido es carburo de silicio [6].
- **MCFC:** La Pila de Combustible de carbonatos fundidos usualmente emplea una combinación de carbonatos alcalinos, los cuales están retenidos en una matriz cerámica de LiAlO<sub>2</sub>. Las temperaturas de operación oscilan entre 600 a 700° C, rango en el cual los carbonatos alcalinos forman una sal fundida con

una alta conductividad iónica. A estas temperaturas los catalizadores más adecuados son el Ni (ánodo) y Oxido de Níquel (cátodo).

- **ITSOFC:** En las Pilas de Combustible de óxidos sólidos para temperaturas intermedias se emplean básicamente los mismos materiales usados en las TSOFC. Las ITSOFC operan en un rango de temperatura entre 600 a 800° C. En este tipo de pilas se está desarrollando la tecnología de película fina para el electrolito con el fin de promover una mejor conductividad iónica, así como nuevos materiales como electrolitos.
- **TSOFC:** El electrolito en las Pilas de Combustibles de óxidos sólidos tubulares es un material solido, un oxido metálico no poroso, usualmente  $Y_2O_3$  estabilizado con  $ZrO_2$ . Permite operar la pila a temperaturas mayores a 1000° C en donde la conductividad iónica de los iones oxígeno pueden tomar lugar. Comúnmente el ánodo es un cementado de  $Co-ZrO_2$  o  $NiZrO_2$ , mientras que el cátodo es Sr dopado con  $LaMnO_3$ .

**Tabla 2.1.** Principales propiedades para los diferentes tipos de Pilas Combustible.

|  | Baja temperatura                         |  |  | Alta Temperatura                |                                 |                                 |
|--|--|--|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|  | PEMFC                                    | AFC                                      | PAFC                                     | MCFC                            | ITSOFC                          | TSOFC                           |
| <i>Electrolito</i>                         | Membrana intercambiadora de protones     | Hidróxido de Potasio                     | Acido Fosfórico                          | Carbonatos fundidos             | Cerámicas                       | Cerámicas                       |
| <i>Temperatura de operación</i>            | 80° C                                    | 65 – 220° C                              | 205° C                                   | 650° C                          | 600 – 800° C                    | 800 – 1000° C                   |
| <i>Acarreador de carga</i>                 | H <sup>+</sup>                           | OH <sup>-</sup>                          | H <sup>+</sup>                           | CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>    | O <sup>=</sup>                  | O <sup>=</sup>                  |
| <i>Reformado externo de CH<sub>4</sub></i> | Si                                       | Si                                       | Si                                       | No                              | No                              | No                              |
| <i>Base de los componentes de Pila</i>     | Basado en Carbón                         | Basado en Carbón                         | Basado en Grafito                        | Basado en Acero                 | Cerámicas                       | Cerámicas                       |
| <i>Catalizador</i>                         | Platino                                  | Platino                                  | Platino                                  | Níquel                          | Perovskitas                     | Perovskitas                     |
| <i>Manejo del agua producida</i>           | Evaporación                              | Evaporación                              | Evaporación                              | Producto gaseoso                | Producto gaseoso                | Producto gaseoso                |
| <i>Manejo del calor producido</i>          | Paso de gas + enfriamiento medio externo | Paso de gas + balance con el electrolito | Paso de gas + enfriamiento medio externo | Reformado interno + paso de gas | Reformado interno + paso de gas | Reformado interno + paso de gas |

Debido al amplio rango de temperaturas que abarcan los diversos tipos de Pilas de Combustible estas se clasifican en dos grupos, las Pilas de Combustible de baja temperatura (PEMFC, AFC, PAFC) y Pilas de Combustible alta temperatura (MCFC, ITSOFC, TSOFC). En la tabla 2.1 se resume las principales propiedades para cada tipo de Pila de Combustible.

Las Pilas de Combustible se podrían convertir en los generadores de electricidad del siglo XXI [7]. A pesar de los diversos tipos de Pilas Combustible antes mencionados, la pila tipo PEMFC son las que más atención han despertado debido a su versatilidad en la aplicación automotriz, así como también sus aplicaciones en dispositivos móviles y estacionarios [8]; ya que puede ser usada a bajas temperaturas. Es por lo anterior que en este documento nosotros tenemos un gran interés en el estudio de este tipo de Pila de Combustible.

#### **2.1.4. Funcionamiento de una PEMFC.**

Para entender el funcionamiento de una Pila es necesario primero conocer la estructura básica que la conforma, en este caso, una pila tipo PEMFC utiliza como base el empleo de una membrana polimérica conductora de protones, que se encuentra en contacto con un electrodo poroso a cada lado de la membrana (ánodo y cátodo); estos electrodos a su vez se encuentran en contacto con flujos independientes de hidrogeno (ánodo) y oxígeno (cátodo), el hidrogeno es el combustible o agente reductor y el oxígeno es el comburente o agente oxidante; estos flujos se hacen pasar a través de dispositivos llamados placas de flujo, esta se encargan de la distribución de los gases sobre los electrodos, así como dar soporte mecánico a la celda y en la mayoría de los casos son los colectores de corriente. En la figura 2.3 se muestra un esquema del funcionamiento de una Pila de Combustible.

Aunque su nombre indique combustión, realmente no existe una combustión como tal, este nombre heredado por la nula comprensión de los fenómenos que ocurren dentro de la pila en la época de su descubrimiento dieron la falsa sensación de que existía una combustión. Lo que realmente sucede dentro de una Pila de Combustible es que el hidrogeno  $H_2$  es oxidado en el ánodo liberando dos protones, los cuales viajan a través de la membrana hasta el cátodo, los protones reaccionan en el cátodo reduciendo el oxígeno y produciendo agua y calor. Para pilas de tipo PEM (Proton Exchange Membrane), que son de carácter ácido las reacciones son las siguientes:

- Ánodo:  $2H_2 + 4H_2O \rightarrow 4H_3O^+ + 4e^-$
- Cátodo:  $O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \rightarrow 6H_2O$
- Reacción global:  $H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

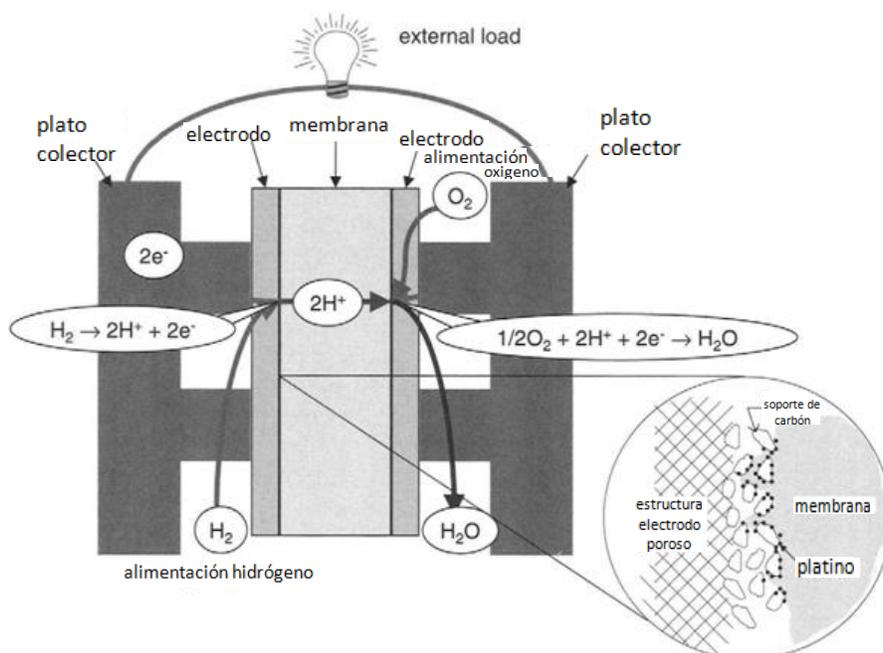


Figura 2.3 - Esquema elemental de una Celda de Combustible. Publicado en *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Frano Barbir, pp. 11 [1].

Las reacciones anteriores ocurren normalmente de manera muy lenta por lo que es necesario el empleo de electrocatalizadores tanto en el cátodo como en el ánodo para modificar la cinética de la reacción. El electrocatalizador para este tipo de reacciones es comúnmente platino (Pt), un metal muy caro. Las semireacciones que ocurren en cada electrodo sólo incrementan su velocidad si ocurren en la superficie del electrocatalizador. La reacción de reducción de oxígeno sobre platino es varios órdenes de magnitud más lenta que la reacción de oxidación de hidrogeno.

### 2.1.5. Componentes de una Pila de Combustible.

Como se ha mencionado anteriormente, una Pila de Combustible tiene diversas partes, las cuales cada una de ellas cumple una función específica dentro de la pila y a continuación se nombran aquellas partes fundamentales para un correcto funcionamiento:

- Membrana de intercambio protónico (PEM): Hace la función de electrólito el cual permite un movimiento iónico dentro de su estructura.
- Electrodos y electrocatalizador: Ayudan a que las reacciones se produzcan de manera más rápida y con menos energía, además son los primeros en recibir la corriente eléctrica producida por la reacción.

- Difusores de gas: También llamados difusores de gas. Ensamblados entre los electrodos y las placas de flujo, ayuda a que los gases se difundan lo más proporcionalmente posible sobre toda la superficie de los electrodos.
- Platos de flujo o platos colectores: También llamados platos de flujo o platos colectores. Distribuyen los gases sobre las capas de difusión, facilitan el manejo del agua dentro de la pila, son los colectores de toda la corriente generada y son los que dan el soporte mecánico a toda la celda [9].

Las placas de flujo son una parte muy importante dentro de una Pila de Combustible ya que estos realizan importantes funciones, como se describe anteriormente, además Mehta y Cooper [10] mencionan que las topologías y los materiales usados para su fabricación facilitan estas funciones.

Es de nuestro interés saber cómo impactan las topologías del campo de flujo en el rendimiento de una Pila de Combustible, ya que estrictamente es la topología del campo de flujo la encargada de distribuir los gases reactantes y desalojar el agua formada. En trabajos previos [11, 12] se han estudiados tres diferentes topologías, construyendo placas con dos topologías diferentes y comparándolas con una topología comercial. El hecho de diseñar y construir diferentes topologías de campo de flujo implica la inversión de tiempo y recursos, dando como resultado varias placas de flujo construidas pero un único diseño a elegir, con lo que la inversión en los demás diseños quedara inutilizada; con base en lo anterior, en este trabajo de tesis se exploran diferentes topologías para campos de flujo utilizando simulación dinámica de fluidos.

## **2.2. Fenómenos de transporte dentro de una Pila de Combustible**

Durante la operación de una Pila de Combustible tipo PEM numeroso fenómenos se interrelacionan; los fenómenos involucrados son transferencia de masa y calor, reacciones electroquímicas, y transporte iónico y electrónico. Es a través del modelado de los fenómenos, basados en modelos físicos desarrollados de observaciones experimentales, que se puede llegar a entender la operación y los procesos de una Pila de Combustible [13].

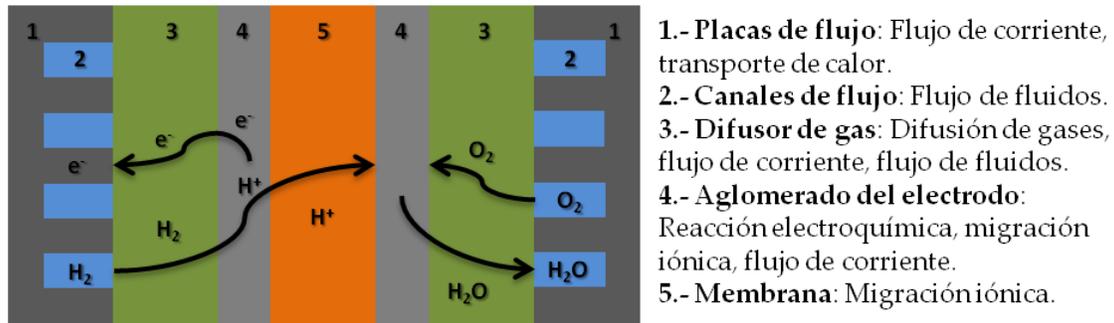


Figura 2.4 - Esquema de las secciones de una pila de Combustible y los fenómenos que ocurren en cada sección.

Los fenómenos de transporte dentro de una Pila de Combustible se dividen con base en la sección en la cual estos ocurren, en la figura 2.4 se numeran las secciones y se menciona el tipo de fenómeno que ocurre en dicha sección.

Cada uno de los fenómenos listados pueden ser representados a través de modelos matemáticos ya establecidos, los modelos muchas veces se basan en suposiciones con lo cual podemos tener una representación conceptual de la realidad; cuando un modelo se acerca más a la realidad se vuelve más complejo y también se complica más su implementación, es por ello que cuando un sistema tan complejo presenta numerosos fenómenos resulta necesario hacer suposiciones macroscópicas con el fin de poder, más fácilmente, manipular aquellos fenómenos que nosotros consideremos importantes para explicar algún comportamiento.

El movimiento de los gases en los canales de flujo y en el difusor de gas, la convección y difusión de los gases en los canales de flujo y el difusor de gas, y la reacción electroquímica de reducción de oxígeno son los fenómenos más relevantes para el análisis y diseño de diferentes topologías de campo de flujo. La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es más lenta que su contraparte, la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), y además produce agua es por eso que, para nosotros, es más relevante el estudio de la topologías en la sección del cátodo de la pila de Combustible. Estas ecuaciones por lo general se presentan como ecuaciones diferenciales parciales.

### 2.2.1. Movimiento de los gases en los canales de flujo.

Los gases que fluyen dentro de los canales de flujo a las condiciones que generalmente se opera una Pila de Combustible esta descrito por la ecuación de Navier-Stokes para fluidos newtonianos (ecuación 2.2) [13].

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \nabla P = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{aligned} \quad 2.2$$

La ecuación de Navier-Stokes resulta de aplicar la segunda ley de Newton a medios continuos (líquidos y gases). Muchos fluidos manifiestan una relación lineal entre los componentes de esfuerzo y los gradientes de velocidad; tales fluidos se llaman fluidos newtonianos e incluyen fluidos como el agua, aceite y aire; aparte de la relación lineal, si el fluido es isotrópico (fluido cuyas propiedades son independientes de la posición) es posible relacionar los componentes de esfuerzo y los gradientes de velocidad utilizando únicamente dos propiedades del fluido, la viscosidad  $\mu$  y el segundo coeficiente de la viscosidad  $\lambda$ . La relación del esfuerzo-gradiente de velocidad es conocida como ecuaciones constitutivas y son estas ecuaciones, siguiendo la hipótesis de Stokes, que al ser sustituidas en las ecuaciones diferenciales de cantidad de movimiento se obtiene la ecuación de Navier-Stokes [14].

### **2.2.2. Movimiento de los gases en el difusor de gas.**

Comúnmente cuando nos referimos al difusor de gas queda implícito que el transporte de masa se realiza mediante difusión pura, pero existen modelos que indican que también existe convección. Es conocido que para determinar la convección de una especie es necesario conocer los gradientes de velocidad dentro del medio, y para un medio poroso como el difusor de gas, se emplea la Ley de Darcy (ecuación 2.3) [13].

$$\mathbf{Q} = \nabla \cdot \left[ \rho \left( -\frac{\kappa}{\eta} \nabla P \right) \right] \quad 2.3$$

La ley de Darcy describe que la velocidad de un fluido dentro de un medio poroso con una diferencia de presión constante a lo largo del recorrido es igual a la relación de la permeabilidad intrínseca del medio (conductividad hidráulica) entre la viscosidad del fluido que atraviesa ese medio. Cuando los valores de la relación entre la permeabilidad y viscosidad son muy bajos, o cuando las velocidades del fluido son muy altas, la ley de Darcy no se cumple.

### 2.2.3. Transporte de masa en los canales de flujo y el difusor de gas.

Con las ecuaciones anteriores se define la cantidad de movimiento de los gases tanto en los canales de flujo como en el difusor de gas. Para determinar el transporte de masa generalmente se emplea la ley de Fick [15], ya que simplifica el análisis de modelos, pero algunos autores consideran la difusión descrita por la ecuación de Stephan-Maxwell (ecuación 2.4) para el difusor de gas y el aglomerado del electrodo, ya que ambos se consideran medios porosos [13].

$$\nabla x_i = \sum_{j \neq i} \frac{x_i \mathbf{N}_j - x_j \mathbf{N}_i}{c_T D_{i,j}^{eff}} \quad 2.4$$

Debido a que existe una velocidad del fluido en los medios (canales de flujo y difusores de gas) se puede usar la ecuación de Stephan-Maxwell en conjunto con las ecuaciones de velocidad resultando la ecuación de Convección y Difusión de Stephan Maxwell (ecuación 2.5) [16].

$$\nabla \cdot \left[ -\rho \omega_i \sum_{j=1}^N D_{ij} \left\{ \frac{M}{M_j} \left( \nabla \omega_j + \omega_j \frac{\nabla M}{M} \right) + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p} \right\} + \omega_i \rho \mathbf{u} \right] = 0 \quad 2.5$$

La diferencia de usar la ecuación de Convección y Difusión de Stephan-Maxwell con respecto a la ecuación de Fick es que para disoluciones de gases o líquidos concentrados, en que las concentraciones se encuentran en el mismo orden de magnitud, no existe relación obvia entre el solvente y el soluto. La ecuación de Stephan-Maxwell toma en cuenta todas las interacciones que pueden presentarse de una especie en disolución, a diferencia de la ley de Fick que solo toma en cuenta una interacción. Las interacciones son descritas en el coeficiente de difusión de Stephan-Maxwell  $D_{ij}$  [16].

Para poder emplear una ecuación de transporte de masa es necesario que exista un flux de masa entre dos puntos, en el caso de Pilas de Combustible, cuando el oxígeno se consume en el electrodo se genera un flux de masa hacia el electrodo, denominado flux de oxígeno (ecuación 2.6).

$$\mathbf{n}_{O_2} \cdot \mathbf{n} = -\frac{i_c}{4F} M_{O_2} \quad 2.6$$

El flux de oxígeno depende directamente de la cantidad de corriente que genera la reacción, la cual se expresa a través de la ecuación de Tafel para el cátodo de una Pila de Combustible (ecuación 2.7).

$$i = (-S_a \delta i_0) \frac{\omega_{O_2}}{\omega_{O_2,0}} \exp\left(\frac{F\eta}{2RT}\right) \quad 2.7$$

Con estas ecuaciones podemos describir el comportamiento del cátodo de una Pila de Combustible y estudiar diferentes topologías de campo de flujo para analizar el impacto de estas en el rendimiento general.

#### 2.2.4. Resolución de las ecuaciones diferenciales parciales.

Las ecuaciones diferenciales parciales de primer orden pueden ser resueltas de forma analítica, pero en la mayoría de los casos la información obtenida de esta solución es poco útil. Para poder resolver este tipo de ecuaciones es necesario utilizar métodos numéricos, y uno de los métodos más usados para la mecánica de medios continuos y en general la solución de ecuaciones diferenciales parciales es el método de elementos finitos.

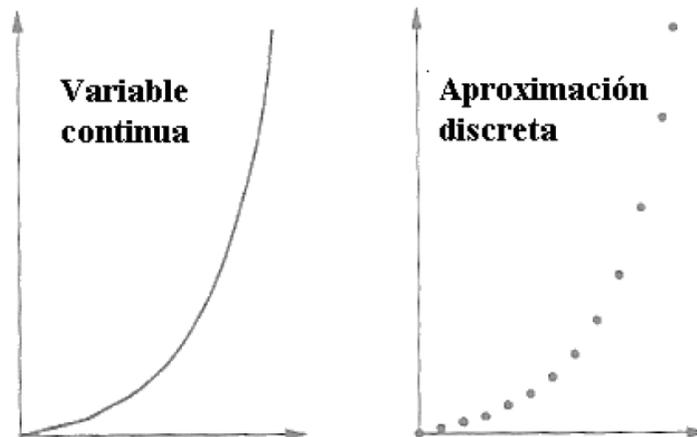


Figura 2.5 - Discretización de variables. Publicado en *Simulación numérica directa en paralelo de las ecuaciones de Navier-Stokes en flujos con capa limite desprendida*, Jesús Sánchez Vázquez.

El método de elementos finitos consiste en la aproximación de una variable en un número finito de puntos, el proceso se denomina discretización y los puntos se

denominan nodos, las ecuaciones se resuelven y se obtienen los valores de las variables en todos los nodos. Este método se inicia con la división de un dominio en elementos, generando una malla no estructurada, dependiendo del tipo de elementos y de la precisión que se requiera, se tendrá que definir una malla más o menos fina de elementos; el número total de nodos multiplicado por el número de variables del problema es el número de grados de libertad del problema.

Actualmente se emplean diversos programas de cómputo que facilitan las tareas de la generación de mallas y la discretización de variables, así como la resolución de las ecuaciones. En el caso de este trabajo de tesis, se empleó el paquete computacional Comsol Multiphysics 3.5a desarrollado por Comsol Ab. Se utilizó una computadora con 8 gb en memoria RAM y un procesador de doble núcleo a 3.0 GHz.

### **2.3. Trabajos publicados**

A continuación se enumeran las publicaciones con arbitraje internacional realizadas con los resultados obtenidos durante este trabajo de tesis [18, 19]. Las publicaciones se presentan en el Anexo A.

1. Fluid Dynamics Study to Compare Two Different Flow-Field Geometries; ECS Transactions, 29 (1) 195-204 (2010).
2. Stainless Steel Bipolar Plates.- Double-Channel Serpentine Flow Field Design; ECS Transactions, 30 (1) 41-51 (2011).

En la primera publicación se compararon mediante simulación dos topologías de campo de flujo, Canales Paralelos contra Criss-Cross, demostrando diferencias en la distribución de los gases y su impacto en el rendimiento general de una Pila de Combustible. En las simulaciones se demostró que el diseño de Criss-Cross tiene mejor desempeño. El diseño de Canales Paralelos es comercial, fabricado por ElectroChem; el diseño de Criss-Cross fue tomado de Rivas [12], quien demostró experimentalmente que el diseño de Criss-Cross tiene mejor rendimiento que el fabricado por ElectroChem.

En la segunda publicación se volvió a comparar la topología de Canales Paralelos fabricada por ElectroChem contra el diseño de Doble Canal de Serpentin

tomado de los trabajos de Rivas [11], los resultados obtenidos por simulación ayudaron a explicar el porqué un diseño con un rendimiento superior construido en un material muy resistivo (Doble Canal de Serpentin está fabricado en SS 304) presenta un comportamiento similar al de un diseño con un rendimiento inferior pero fabricado con un material muy conductor (Canales Paralelos está fabricado en grafito).

Además de las publicaciones comentadas anteriormente, también se participó en dos congresos nacionales de la Sociedad Mexicana de Electroquímica en 2010 y 2011; así como en el congreso internacional Fuel Cells Seminar & Expositions 2011 celebrado en Orlando, Florida.

## **2.4. Resultados**

A continuación se presentan los resultados no publicados hasta la fecha. Después del análisis de las topologías descritas anteriormente, se estudiaron dos topologías nuevas y además se planteó un modelo de corrección para obtener una simulación más cercana a la realidad.

### **2.4.1. Modelo de corrección.**

En simulaciones anteriores nosotros obteníamos una aproximación del comportamiento del cátodo para la selección de topologías de campo de flujo. La información obtenida de los perfiles de flujo, así como, los de concentración y distribución de corriente nos ayuda a discernir entre un diseño u otro; pero al momento de construir una curva de polarización con base en la simulación, y compararla con una curva experimental, nos encontramos que el comportamiento no es precisamente el mismo.

Debido a la discrepancia en el comportamiento entre una curva de polarización experimental y una curva de polarización simulada (figura 2.6) nos dimos a la tarea de proponer un modelo de corrección para ajustar nuestros datos obtenidos por simulación con los datos obtenidos de laboratorio. En la figura 2.6 se observa la forma de una curva de polarización experimental y una curva simulada; donde podemos observar que la caída de la curva experimental es con una pendiente constante, en cambio la

caída de la curva simulada no, ya que en la simulación no tomamos en cuenta diversos factores.

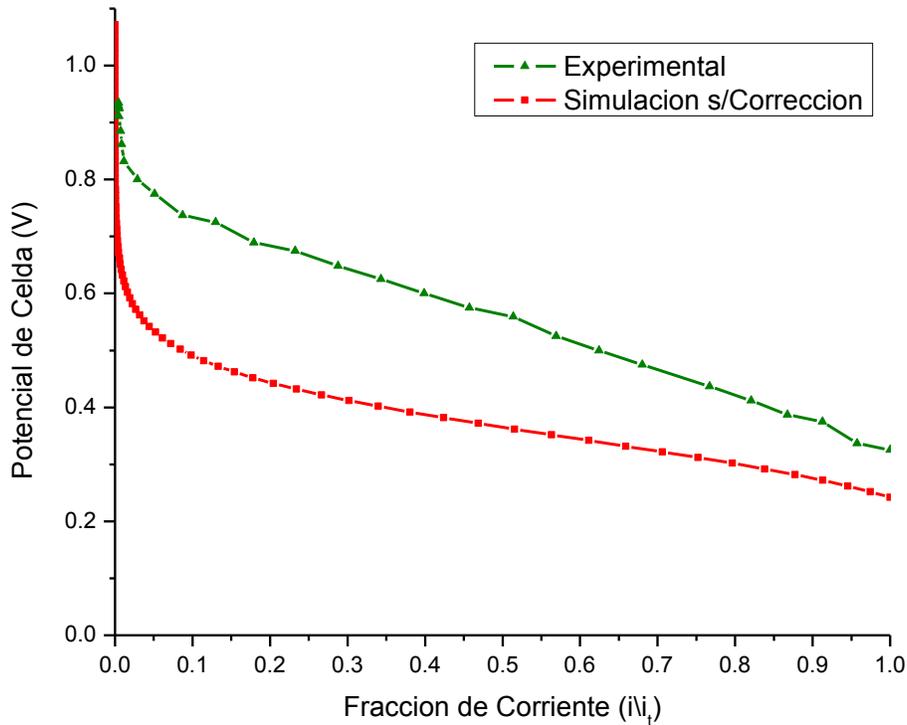
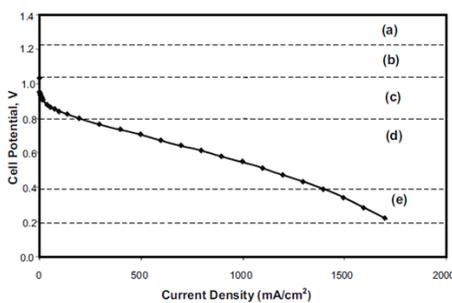


Figura 2.6 - Comparación de una curva de polarización experimental y una simulada, utilizando la topología de Criss-Cross.

Los factores que no son tomados en cuenta son varios, pero los más sobresalientes son la simulación del ánodo y las resistencias del sistema. Debido a que simular el ánodo duplicaría el número de ecuaciones y el número de dominios también se incrementaría, resultando por consecuencia el aumento de la demanda de potencia de cálculo; hemos decidido optar por improvisar un modelo de corrección basándonos en las resistencias del sistema.



| Region | Losses encountered in cell potential  |
|--------|---|
| (a)    | Entropy change of reaction  |
| (b)    | Mixed potential of oxygen electrode and low rate of H <sub>2</sub> crossover to the cathode |
| (c)    | Activation overpotential, predominantly at the oxygen electrode                             |
| (d)    | Ohmic overpotential, predominantly in electrolyte   |
| (e)    | Mass transport overpotential  |

Figura 2.7 - Diferentes regiones de una curva de polarización. Publicado en *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, S. Srinivasan, pp. 207 [17].

El modelo que nosotros proponemos se fundamenta en el empleo de las variables de resistencia eléctrica y pendiente de Tafel propuesto en la ecuación de Srinivasan [17] (ecuación 2.8). La ecuación de Srinivasan nos permite analizar las diferentes regiones de una curva de polarización (figura 2.7).

$$\begin{aligned} E &= E_0 - b \log(i) - Ri - m \exp(ni) \\ E_0 &= E_r + b \log i_0 \end{aligned} \quad 2.8$$

Donde  $E_0$  es el potencial de circuito abierto,  $b$  es la pendiente de Tafel y corresponde a la zona del sobrepotencial por activación,  $R$  es la resistencia óhmica del sistema y corresponde a la región de sobrepotencial óhmico, el término  $m \exp(ni)$  representa el sobrepotencial por transferencia de masa,  $E_r$  es el potencial reversible termodinámico,  $i_0$  es la corriente de intercambio, el término  $i$  es la intensidad de corriente.

Basándonos en la forma de nuestra curva de polarización simulada, nosotros consideramos que únicamente necesitamos tomar en cuenta la zona de activación y la región del sobrepotencial óhmico para corregir nuestros datos. De este modo nosotros planteamos de forma empírica una nueva ecuación (ecuación 2.9).

$$f_c = 10^{\frac{\eta}{R}} \times \left( \frac{R \times b}{A} \right) \quad 2.9$$

Donde  $\eta$  es el sobrepotencial de celda,  $R$  es la resistencia óhmica de sistema con un valor de  $0.3 \Omega\text{cm}^2$ ,  $b$  es la pendiente de tafel con un valor de  $0.06 \text{ mV/dec}$ ,  $A$  es el área electroactiva con un valor de  $50 \text{ cm}^2$ . La ecuación 2.9 se acopla con la ecuación 2.7 dando la siguiente expresión (ecuación 2.10).

$$i = \left( -\frac{S_a}{f_c} \delta i_0 \right) \frac{\omega_{O_2}}{\omega_{O_2,0}} \exp\left(\frac{F\eta}{2RT}\right) \quad 2.10$$

Bajo las mismas condiciones de simulación que en resultados anteriores [18-19], se comprobó el modelo planteado utilizando la geometría de Criss-Cross, obteniendo la curva de polarización presentada en la figura 2.8. La curva de polarización simulada usando el modelo de corrección se asemeja más a una curva experimental, y aunque no se logra replicar exactamente los valores de la curva, nosotros optamos por la

implementación de este modelo en las siguientes simulaciones presentadas a continuación.

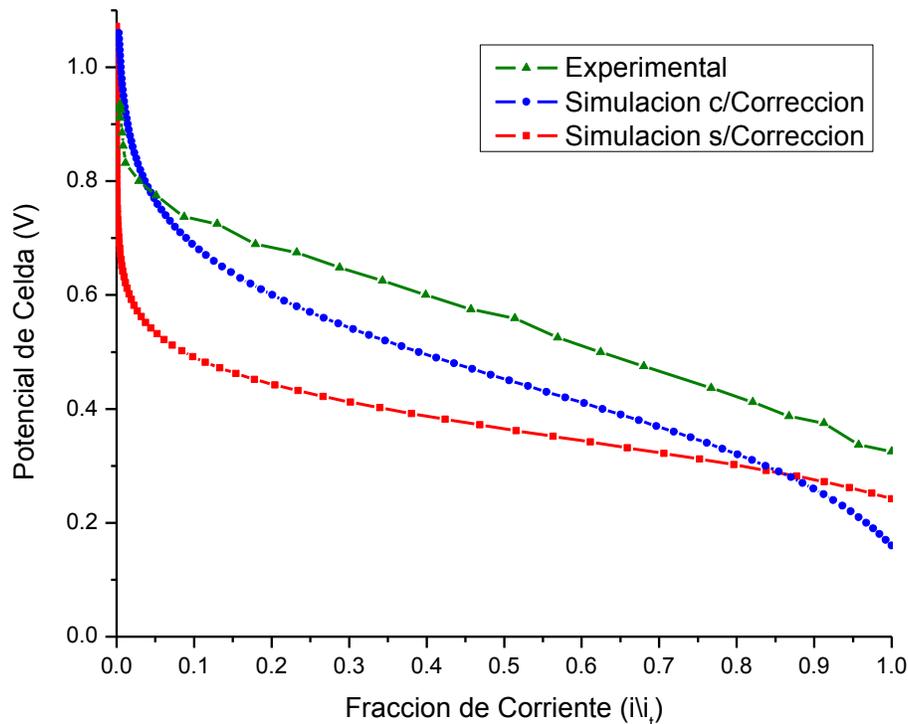


Figura 2.8 - Comparación de las curvas de polarización realizadas por simulación con y sin el modelo de corrección mas una curva experimental, utilizando la topología de Criss-Cross.

#### 2.4.2. Aplicación del modelo de corrección a nuevas geometrías.

Con el modelo de corrección planteado anteriormente y con las mismas condiciones empleadas en resultados anteriores [18-19], se estudiaron dos nuevas topologías de campo de flujo; un rediseño del llamado Criss-Cross denominado Criss-cross modificado y el diseño de campo de flujo nombrado Serpentes Paralelos. Los diseños se presentan en la figura 2.9.

El primer diseño (figura 2.9a) corresponde a la geometría de Serpentes Paralelos, el cual tiene dos entradas que alimentan individualmente a dos líneas de flujo en forma de serpiente y estos desalojan los gases independientemente. El segundo diseño (figura 2.9b) es una modificación de una geometría anteriormente estudiada llamada Criss-Cross [12, 18, 19], que se caracteriza por tener tres entradas y tres salidas, con múltiples trayectorias en el campo de flujo con la función de homogenizar la distribución de los gases sobre la capa de difusión. Ambos diseños

tienen un área geométrica de  $51.84 \text{ cm}^2$  y en la Tabla 2.2 se detallan las dimensiones de los diseños.

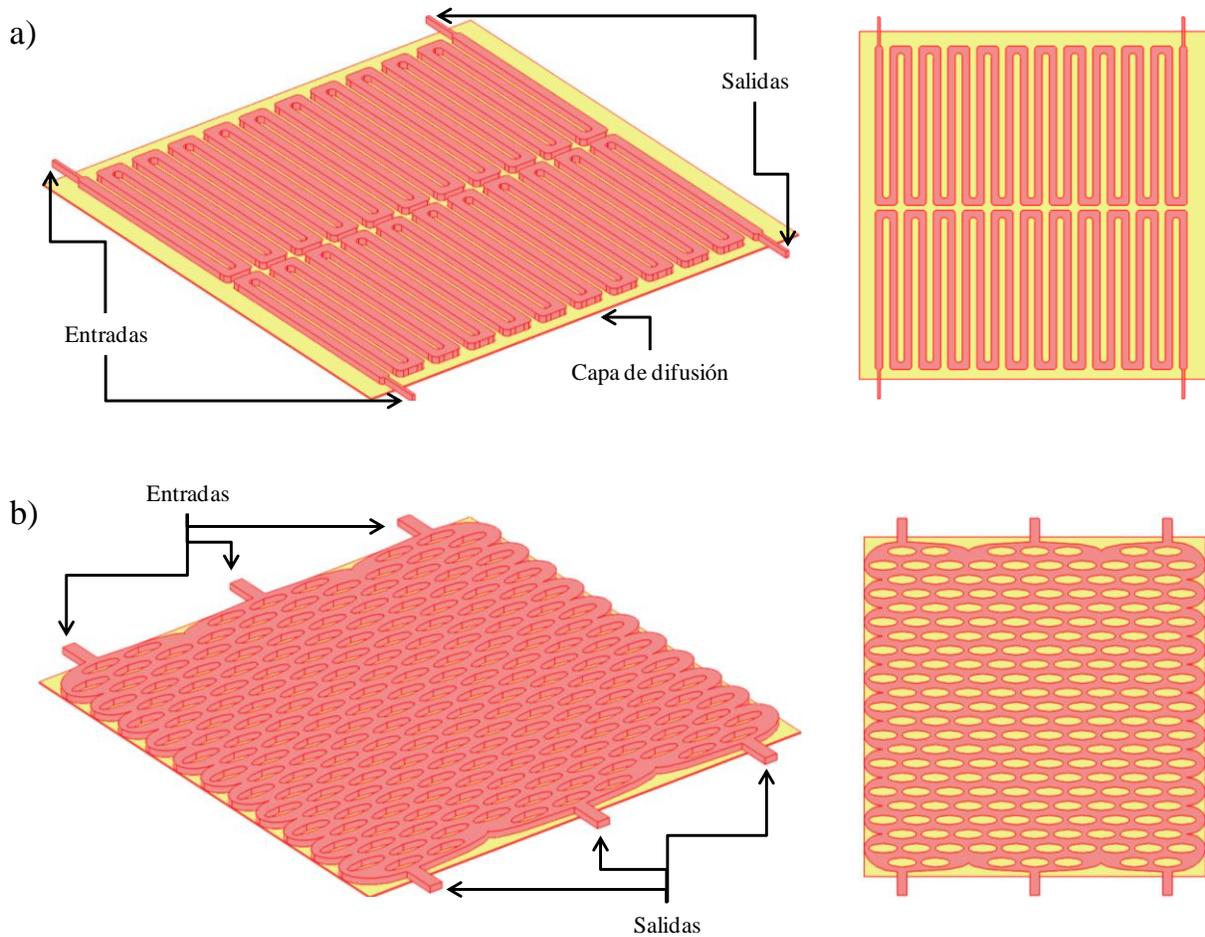


Figura 2.9 - Esquema de los diseños a) Serpentes paralelos, b) Criss-cross modificado.

Tabla 2.2. Dimensiones de los diseños.

| Parámetro                                | Serpentes Paralelos  | Criss-cross modificado |
|--|----------------------|------------------------|
| Ancho de canal                           | 1.5 mm               | ---                    |
| Profundidad de canal                     | 1 mm                 | 1 mm                   |
| Separación entre canales                 | 1.5 mm               | ---                    |
| Área geométrica de la capa de difusión   | $51.84 \text{ cm}^2$ | $51.84 \text{ cm}^2$   |
| Espesor de la capa de difusión           | 0.2 mm               | 0.2 mm                 |
| Área geométrica de los canales           | $22.77 \text{ cm}^2$ | $28.64 \text{ cm}^2$   |
| Relación Área de flujo/Soporte mecánico* | 44% /56%             | 55%/45%                |

\*Esta relación AF/SM es entre el área libre de la capa de difusión que está en contacto con los gases que fluyen (AF) y el área de la capa de difusión que se encuentra en contacto con la placa (SM) que es la encargada de dar soporte mecánico al Ensamble Membrana Electrodo, además de recolectar la corriente obtenida.

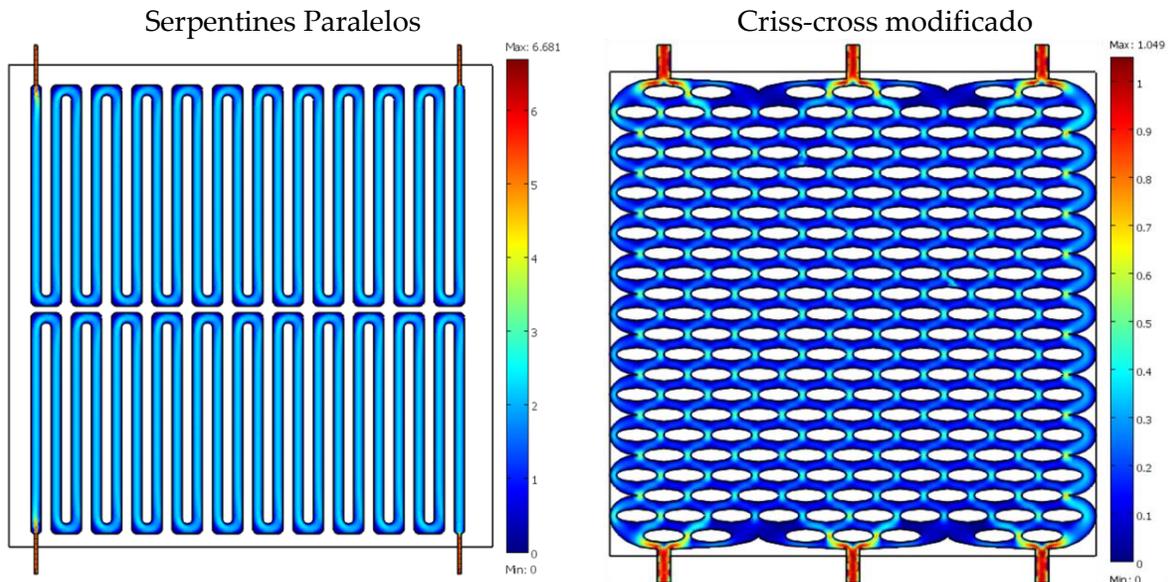


Figura 2.10 - Velocidades de flujo (m/s) en los canales para el diseño de Serpentine Paralelos y el diseño de Criss-cross modificado. El cálculo consideró un flujo de entrada de  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Las velocidades de flujo dentro de los canales son los primeros parámetros para evaluar los diseños y están presentadas en la figura 2.10. Para la geometría de Serpentine Paralelos sólo existen altas velocidades de flujo a la entrada y salida del campo de flujo, pero dentro de los canales el perfil de velocidad se mantiene constante a lo largo del recorrido; en el caso de la topología de Criss-cross modificado, de igual forma que en la otra topología, en las entradas y salidas se presenta la mayor velocidad de flujo. En el diseño de Criss-cross modificado las corrientes de gas se mezclan y es allí donde se observa una aceleración del flujo. La comparación de las velocidades de flujo de la geometría de Serpentine Paralelos contra la de Criss-cross modificado, se indica que en este último las velocidades son bastante más bajas que su contraparte, como lo menciona Barbir [1, p. 163].

En la figura 2.11 se presenta el gráfico de la fracción másica promedio de oxígeno que se encuentra en el fondo de la capa de difusión (en contacto con la capa catalítica) con respecto a la variación del potencial de operación de la pila. Se observa que entre los potenciales 1.1 V a 0.8 V ambos diseños funcionan de forma parecida ya que bajo estos potenciales la Pila de Combustible está operando a baja demanda de potencia eléctrica y por consiguiente el rendimiento de la pila no está limitado por los diseños. Entre 0.8 V y 0.35 V inicia una ligera diferencia en las fracciones de oxígeno para cada geometría y es a partir de 0.3 V en donde la geometría de Criss-cross

modificado presenta un ligero aumento del desempeño en comparación de su contraparte, aunque este aumento puede ser descartable.

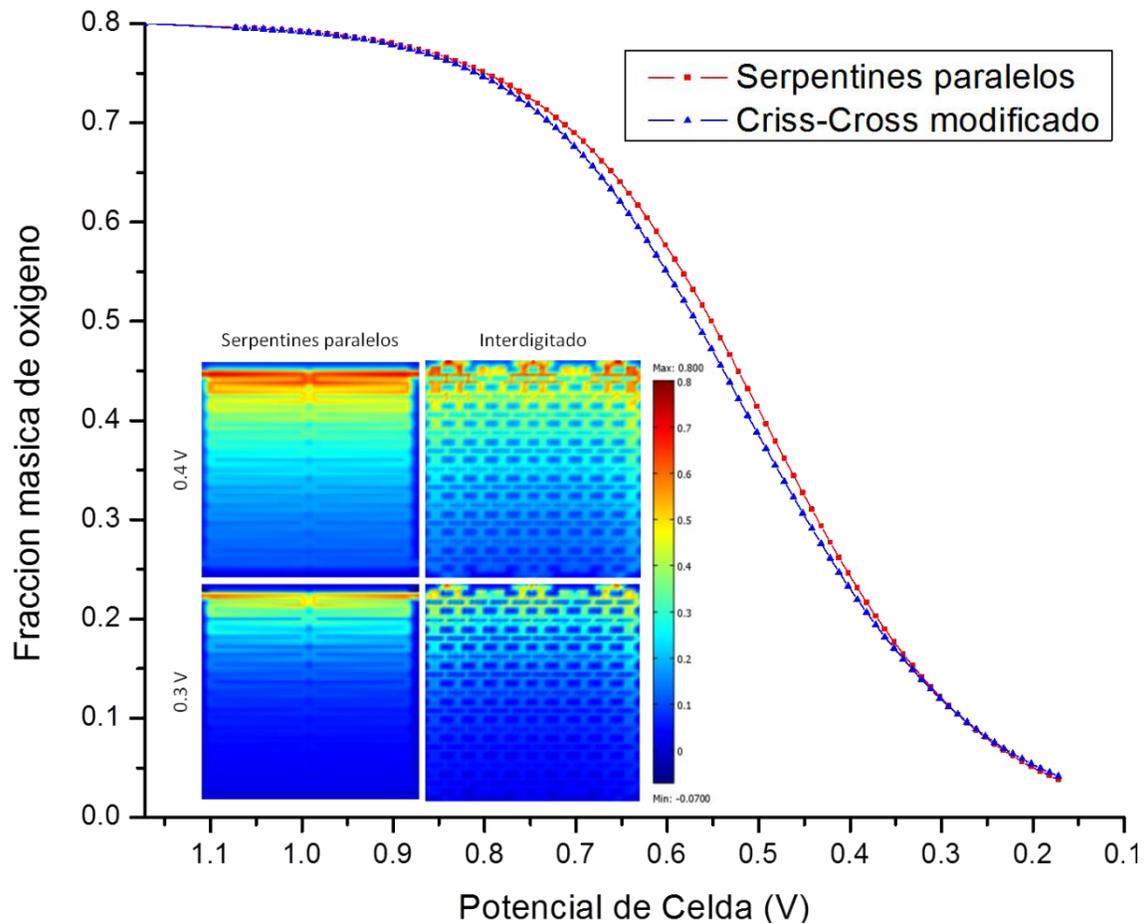


Figura 2.11 - Fracción molar promedio de oxígeno en el fondo de la capa de difusión contra el potencial de celda. Las imágenes muestran el perfil de la fracción molar de oxígeno que se encuentra en el fondo de la capa de difusión a un potencial de celda de 0.4 y 0.3 V.

Las imágenes de la figura 2.11 muestran que a muy altas demandas de potencia eléctrica el gas está exhausto a la salida del diseño de Serpentina Paralela; en cambio en el diseño Criss-cross modificado no está totalmente agotado. Por lo tanto, a pesar de la baja velocidad del flujo en el diseño entrecruzado logra distribuir eficientemente el gas.

La figura 2.12 presenta la corriente eléctrica producida para cada uno de los diseños estudiados. En el rango de potencial de 1.1 a 0.6 V el rendimiento es similar entre cada geometría, pero a partir de 0.5 V se empieza a observar como la geometría de Serpentina Paralela tiene un ligero mejor desempeño con respecto a la geometría

de Criss-cross modificado. Al final del estudio se obtiene que la geometría de Serpentes Paralelos tiene un 3.60% mayor potencia eléctrica que su contraparte.

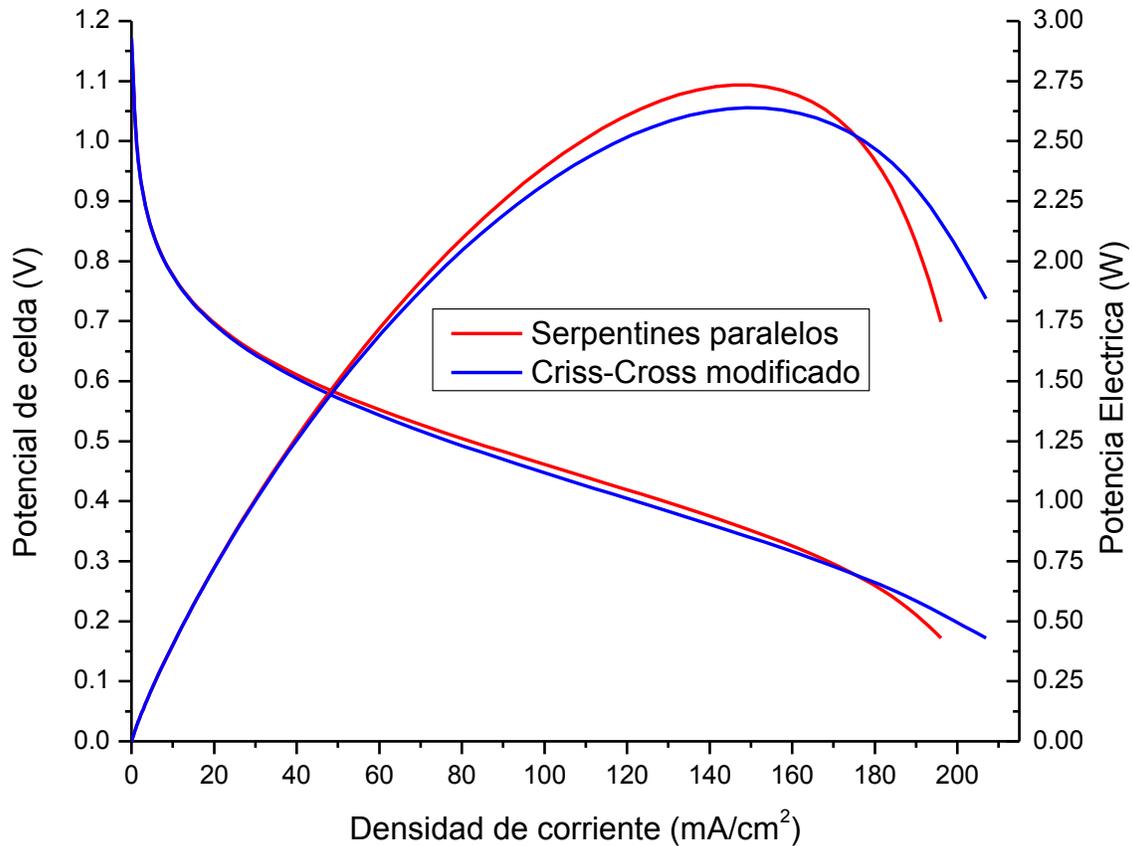


Figura 2.12 - Rendimiento de las dos topologías estudiadas.

Aunque los resultados de la figura 2.11 se puedan contradecir con los resultados de la figura 2.12, las diferencias en el rendimiento de los diseños se pueden explicar analizando las caídas de presión dentro de los canales del campo de flujo para ambas topologías. Los perfiles de caída de presión se presentan en la figura 2.13.

En ambos diseños se observa una caída de presión uniforme, pero en el caso del diseño de Criss-cross modificado nosotros obtenemos una caída de presión 10.3 Pa contra los 476.3 Pa del diseño de Serpentes Paralelos. Esta diferencia hace que la velocidad del fluido sea más rápida en el campo de flujo de Serpentes paralelos (figura 2.10), pero afecta principalmente a la convección de los gases hacia el difusor y la zona catalítica. El diseño de Criss-cross modificado distribuye mejor los gases sobre la capa de difusión (figura 2.11) es por ello que no se limita por transporte de masa tan

rápido a altas demandas como su contraparte, a pesar de que las velocidades dentro del campo de flujo sean más bajas.

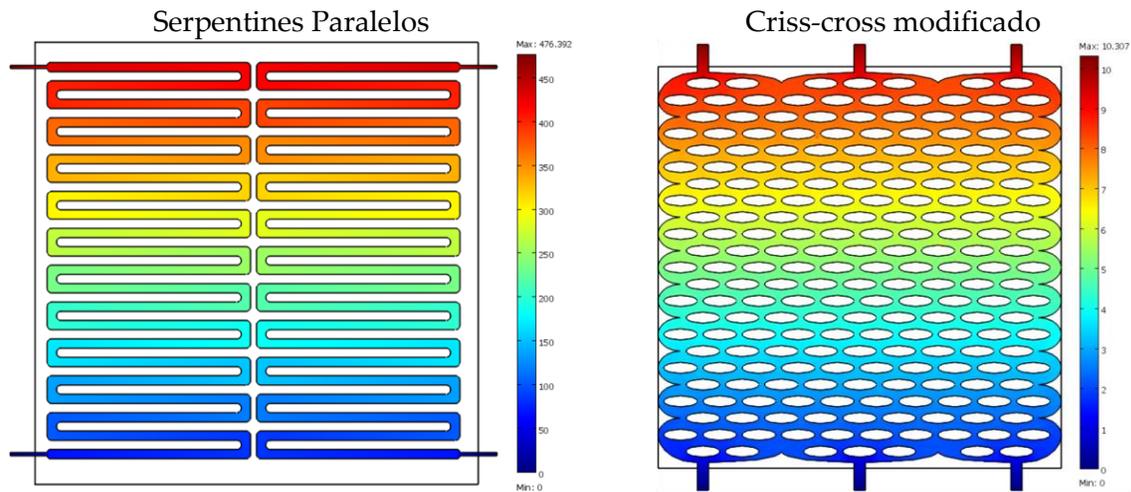


Figura 2.13 - Caídas de presión (Pa) para las topologías de Serpentine Paralelos e Criss-cross modificado.

#### **2.4.3.- Aplicación del modelo de corrección a las topologías estudiadas.**

Después de estudiar los dos diseños anteriores fue necesario repetir el estudio para las demás topologías utilizando las mismas condiciones pero en este caso aplicando el modelo de corrección. En la figura 2.14 se presenta las graficas de polarización y potencia eléctrica simuladas de todos los diseños estudiados.

Como podemos observar en la figura 2.14 al aplicar el modelo de corrección obtenemos un comportamiento muy similar a la curva de polarización experimental. Los diseños de Doble Serpentin, Criss-Cross y Serpentine Paralelos tienen el mayor rendimiento, el diseño de Criss-cross modificado presenta una ligera disminución con respecto a las topologías anteriores, y por último el diseño de Canales Paralelos muestra el peor desempeño como se venía observando en los resultados anteriores [18, 19].

Los efectos del cambio de campo de flujo por lo general son apreciados a altas demandas de corriente, a partir de un potencial de 0.3 V, como se puede observar en los trabajos de Xiao-Dong Wang [20, 21]; pero cuando se emplea un muy mal diseño el efecto producido por el diseño de campo de flujo puede observarse desde potenciales de bajas demandas, en el caso de Canales Paralelos la diferencia puede ser apreciada a partir de 0.7 V.

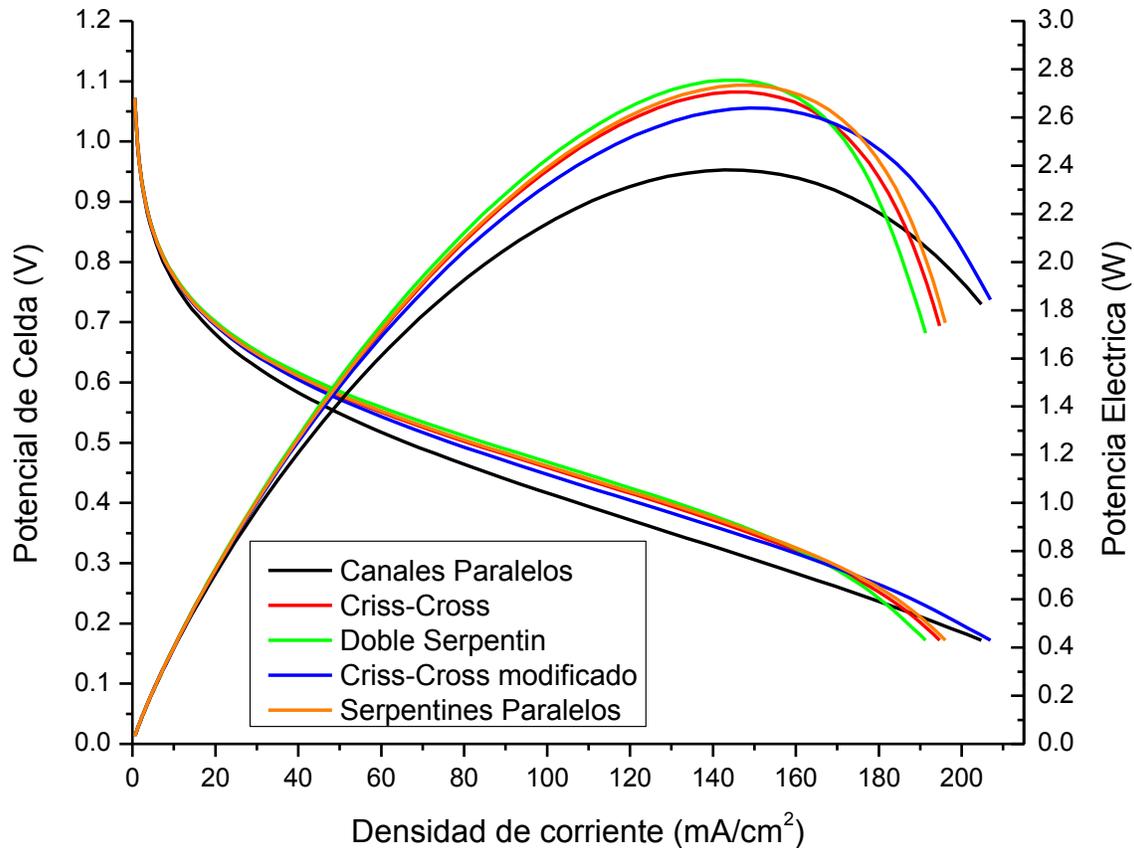


Figura 2.13 – Comparación del rendimiento de las topologías estudiadas.

Las topologías de Criss-Cross, Doble Serpentin y Serpentes Paralelos tienen, entre los tres, un promedio de potencia eléctrica máxima de 2.73 W, contra los 2.638 W del diseño de Criss-cross modificado y los 2.382 W de la topología de Canales Paralelos. El aumento de las tres topologías con un rendimiento superior corresponde con respecto al diseño de Criss-cross modificado un 3.18% y con respecto al diseño de Canales Paralelos un 14.6%.

Aunque el aumento con respecto al diseño de Criss-cross modificado puede ser descartado, el aumento con respecto al diseño de Canales Paralelos debe ser tomado en cuenta, porque a la hora de utilizar un diseño en un stack podemos obtener el mismo rendimiento con un número menor de ensamblajes, considerando un costo de fabricación menor.

## **2.5. Conclusiones preliminares**

El uso de una herramienta de simulación para el diseño de una Pila de Combustible permite determinar la tendencia de los procesos estudiados y de esta manera se puede aprobar diseños. Sin embargo, no se espera que el modelo utilizado reproduzca los valores de corriente obtenidos experimentales por la pila. Aunque, el estudio permite determinar confiablemente que las topologías de Serpentes Paralelos, Criss-Cross y Doble Serpentin presentan una mayor potencia eléctrica altas demandas que su los diseños de Criss-cross modificado y Canales Paralelos.

Es importante considerar el diseño del campo de flujo para la construcción de Pilas de Combustible, ya que al momento de ensamblar un Stack para obtener una determina potencia eléctrica podemos, de forma significativa, obtener un mejor rendimiento, así como, la utilización de un numero menor de ensambles y su consecuente ahorro en el uso de insumos; como lo explica Xianguo Li [22].

El diseño del campo de flujo para una Pila de Combustible tipo PEM se debe enfocar principalmente en dos aspectos. El primer aspecto corresponde a una correcta distribución de los gases sobre la capa de difusión, ayudando a que los gases reactivos lleguen a un mayor número de sitios activos sobre la zona catalítica. La condición anterior va de la mano con la caída de presión que generara el diseño; si un diseño que distribuye mejor los gases, genera una caída de presión pequeña, entonces los gases no podrán ser transportados más rápidamente hacia la zona catalítica.

### **Referencias**

1. Frano Barbir; PEM Fuel Cells: Theory and Practice; ELSERVIER, 2005; p. 1.
2. EG&G Services, Parson Inc., Science Applications International Corporation; Fuel Cell Handbook 5<sup>o</sup> Edition; US Department of Energy, 2000; p 1-1.
3. M. Nadal, F. Barbir; Development of a Hybrid Fuel Cell/Battery Powered Electric Vehicle; International Association for Hydrogen Energy; FI 1994, pp 1427-1440.
4. Stone C., E. Morrison; Power Changer the World; Solid State Ionics, Vol. 152-153, 2002, pp. 1-13.
5. Fuel Cell Today, <http://www.fuelcelltoday.com>

6. A.J. Appleby, F.R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1989.
7. Adam Z. Weber, John Newman; Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells; Chem. Rev. 2004, 104, 4679-4726.
8. S. Shimpalee, J.W. Van Zee; Numerical studies on rib & channel dimension of flow-field on PEMFC performance; International Journal of Hydrogen Energy, 2006.
9. Joyce S. Cooper; Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact; Journal of Power Sources 129 (2004) 152–169.
10. V. Mehta, J.S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, J. Power Sources, 2003, in press.
11. Sandra V. Rivas Gándara; Diseño y construcción de un Stack de celdas de combustible de membrana de intercambio de protones; Programa de Postgrado CIDETEQ, Tesis de Maestría, Septiembre 2004.
12. Sandra V. Rivas Gándara; Estudio de Materiales Metálicos y Diseño de Placas de Flujo para Celdas de Combustible de Membrana Protónica, Programa de Postgrado CIDETEQ, Tesis de Doctorado, 20 de Febrero 2009.
13. A. Weber, J. Newman; Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells; Chem. Rev. 2004, 104, 4679-4726.
14. Merle C. Potter, David C. Wiggert; Mecánica de Fluidos tercera edición; Thomson 2003, p. 191.
15. Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. Transport Phenomena, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 2002.
16. Chemical Engineering module; Model Library version 3.5a; COMSOL AB, p. 271.
17. S. Srinivasan; Fuel Cells: From Fundamentals to Applications; Springer Science & Business Media, LLC, 2006; p. 208.
18. S. V. Rivas, P. E. Hidalgo, T. Chapman, G. Orozco; Fluid Dynamics Study to Compare Two Different Flow-Field Geometries; ECS Transactions, 29 (1) 195-204 (2010).

19. P. E. Hidalgo, S. V. Rivas, F. Correa, G. Arredondo, F. Castañeda, G. Orozco; Stainless Steel Bipolar Plates.- Double-Channel Serpentine Flow Field Design; ECS Transactions, 30 (1) 41-51 (2011).
20. Wei-Mon Yan, Hung-Yi Li, Po-Chiao Chiu, Xiao-Dong Wang; Effects of serpentine flow field with outlet channel contraction on cell performance of proton exchange membrane fuel cells; Journal of Power Sources 178 (2008) 174–180.
21. Xiao-Dong Wang, Yuan-Yuan Duan, Wei-Mon Yan, Xiao-Feng Peng; Local transport phenomena and cell performance of PEM fuel cells with various serpentine flow field designs; Journal of Power Sources 175 (2008) 397–407.
22. Xianguo Li, Imran Sabir; Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs; International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 359 – 371.

## Parte 3

---

### Reactores Electroquímicos

*La inteligencia consiste no sólo en el conocimiento, sino también en la destreza de aplicar los conocimientos en la práctica.*

Aristóteles

#### **Índice**

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.1   | Ingeniería Electroquímica.....                                   | 38 |
| 3.2   | Proceso Cloro-Álcali.....  | 40 |
| 3.2.1 | <i>Hipoclorito de sodio</i> .....                                | 42 |
| 3.3   | Celda de electrólisis.....                                       | 44 |
| 3.3.1 | <i>Reactor de Placas Paralelas</i> .....                         | 44 |
| 3.3.2 | <i>Reactor Cilíndrico</i> .....                                  | 45 |
| 3.4   | Fenómenos de transporte dentro de un reactor electroquímico..... | 47 |
| 3.5   | Distribución de tiempos de residencia.....                       | 51 |
| 3.5.1 | <i>Medición de la RTD</i> .....                                  | 54 |
| 3.5.2 | <i>Modelo de compartimentos</i> .....                            | 57 |
| 3.6   | Visualización de flujo.....                                      | 57 |
| 3.7   | Metodología.....   | 59 |
| 3.7.1 | <i>Aplicación de la simulación CFD</i> .....                     | 59 |
| 3.7.2 | <i>Aplicación del experimento del impulso</i> .....              | 62 |
| 3.7.3 | <i>Aplicación de la visualización de flujo</i> .....             | 63 |
| 3.8   | Resultados.....  | 64 |
| 3.8.1 | <i>Reactor cilíndrico</i> .....                                  | 65 |
| 3.8.2 | <i>Reactor de placas paralelas</i> .....                         | 70 |
| 3.8.3 | <i>Nuevos diseños</i> .....                                      | 80 |
| 3.9   | Conclusiones preliminares.....                                   | 82 |
|       | Referencias.....   | 83 |

## *Resumen*

En esta sección se presenta el estudio hidrodinámico para dos diferentes reactores de electrólisis, reactor de placas paralelas y reactor cilíndrico, utilizando el método de medición de tiempos de residencia (RTD) para tener una idea del comportamiento de los fluidos dentro de estos reactores. También se analizó el comportamiento del flujo utilizando la técnica de visualización de flujo en el reactor de placas paralelas; así como, el empleo de la simulación de la dinámica de fluidos computacional (CFD) para predecir el comportamiento de flujo. Con la información obtenida se diseñó un nuevo tipo de reactor con la finalidad obtener una mejor distribución del fluido dentro del volumen de reacción.

### **3.1. Ingeniería Electroquímica**

El alcance de la Ingeniería Electroquímica fue el título de una contribución de Carl Wagner en el segundo volumen de Avances en Electroquímica e Ingeniería Electroquímica en 1962 [1], en este documento Carl Wagner sentó las bases de las Ciencias en Ingeniería Electroquímica. Él se centró en los procesos de transferencia de masa y la relación con las distribuciones de corriente sobre los electrodos [2]. Carl Wagner junto con Charles W. Tobias, Fumio Hine and Norbert Ibl son considerados los fundadores de la Ingeniería Electroquímica.

En el inicio de la fisicoquímica como una disciplina científica, la electroquímica jugó un papel muy importante, ya que se encontraba en la frontera de la física y la química. En la década de 1940 se estudiaban las relaciones físicas y termodinámicas de las disoluciones diluidas y concentradas. Entre las décadas de 1950 y 1960 la teoría de la doble capa se completó y los avances que se habían hecho en electrónica permitieron a los electroquímicos estudiar con métodos más rápidos la cinética de las reacciones electroquímicas y el desarrollo de la cinética electroquímica como una disciplina especial a tal grado de llegarse a comparar con lo que se había logrado en la cinética química homogénea de dos a tres décadas anteriores. Después de muchas pruebas decepcionantes para continuar con el entendimiento de los procesos elementales en la transferencia de carga interfacial que no llevaron más allá de las aproximaciones planteadas por Marcus, Levich y Gerischer, la comunidad científica perdió el interés en

la electroquímica en los inicios de la década de 1970 cuando. A partir de este punto la electroquímica se convirtió en un campo muy diversificado en donde los especialistas trabajaban cada vez más en problemas muy particulares, y muy frecuentemente eran problemas multidisciplinarios, y esto provocó que el margen de visión de los fisicoquímicos se moviera lentamente. En una pequeña justificación para los fisicoquímicos académicos, la electroquímica debe de manifestarse en términos de la ecuación de Nernst y la ecuación de Butler-Volmer [2, p. 2].

La electroquímica al ser un campo de aplicación muy extenso; que abarca desde procesos del electrodo, electrosíntesis y corrosión electrolítica, pasando por iónica en estado sólido, llegando a los procesos de superficie de cualquier tipo, hasta llegar a conectarlos con los procesos de transferencia de carga o carga iónica y transporte de masa; se aleja del concepto de Ingeniería o Ciencias de la Ingeniería. Es entonces que las Ciencias en Ingeniería Electroquímica son una disciplina basada en las leyes fundamentales de la electroquímica, con un acercamiento en sistemas electroquímicos y procesos, que de acuerdo a los principios científicos, se encuentran en un lugar entre la Ingeniería Química y Electroquímica [2, p. 2].

El alcance de la Ingeniería Electroquímica está determinado por la diversidad de los procesos electroquímicos industriales de los que destacan:

- El electrobeneficio y refinado de metales de la hidrometalurgia.
- Electrólisis de sales fundidas.
- Tratamiento electroquímico superficial de metales.
- Métodos electroquímicos para la protección ambiental.
- El proceso clásico en la industria química es la electrólisis Cloro-Álcali y sus procesos relacionados.

Actualmente la Ingeniería Electroquímica relaciona los problemas de transporte de masa con la hidrodinámica de los fluidos y con las distribuciones de corriente y potencial sobre los electrodos, con base en las leyes fundamentales de la electroquímica; y busca la forma de optimizar los procesos con el fin de obtener un mejor rendimiento tanto en la cantidad producida como en el consumo eléctrico utilizado, con el uso principal de disoluciones concentradas y evolución de gas en los electrodos.

### 3.2. Proceso Cloro-Álcali

El proceso industrial de Cloro-Sosa (Cloro-Álcali), es uno de los procesos más importantes a nivel mundial y ha crecido enormemente en las últimas décadas debido a la demanda constante de polímeros, como son el poliuretano y policloruro de vinilo. Debido a esta importancia la producción de cloro sirve como indicador para denotar el desarrollo de la industria química de un país [3]; además de que el cloro es un elemento fundamental para la fabricación de varios productos no clorados, esto se debe a que muchos intermediarios contienen cloro [4].

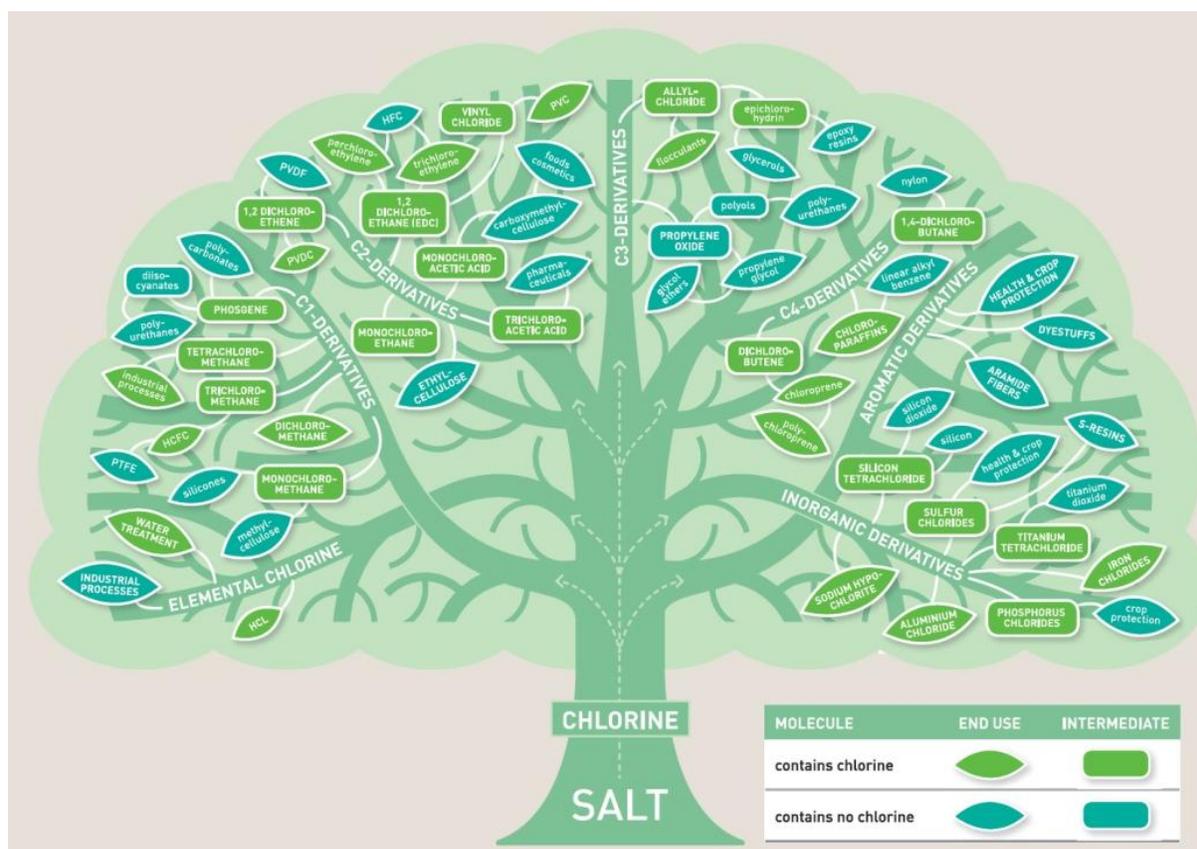


Figura 3.1 - Árbol del Cloro. Publicado en The Chlorine Industry Review 2010-2011, Euro Chlor [4].

En el mercado mundial; Asia, el norte de América y el oeste de Europa son las tres regiones con una mayor producción de cloro y sosa. La producción anual mundial del año 2003 alcanzó una cifra aproximada de 52 millones de toneladas de cloro, y México produjo para esa fecha 365 000 toneladas de cloro [5], y se estimó un crecimiento en la demanda mundial de cloro del 20% para el periodo 2000-2010 [6].

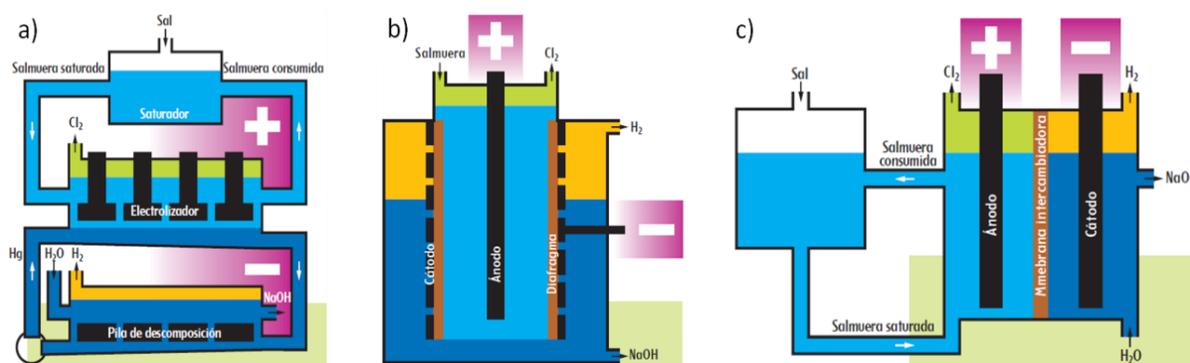
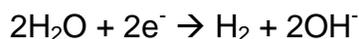


Figura 3.2 – Esquema del proceso para a) celda de mercurio, b) celda de diafragma, c) celda de membrana.  
 Publicado en Taller del cloro - Unidades didácticas para el alumno, Asociación Nacional de Electroquímica.

El cloro y la sosa son producidos industrialmente por electrólisis de una salmuera de NaCl usando tres tecnologías principales, Celda de Mercurio, Celda de Diafragma, Celda de membrana. El proceso industrial de Cloro-Sosa inicio en 1885 con una celda de diafragma (figura 3.2a), también llamada Celda Griesheim, después se introdujo la celda de mercurio (figura 3.2b) o celda Castner-Kellner usándose industrialmente desde 1892, la tecnología de celda de membrana (figura 3.2c) se desarrollo en la década de 1970 [3]. En los tres procesos los iones cloruro son oxidados en el ánodo para formar cloro gas ( $Cl_2$ ).



Para las celdas de diafragma y membrana el agua de la disolución es electrolizada para formar Hidrógeno gaseoso ( $H_2$ ) e Iones Hidroxilo ( $OH^-$ ). En este tipo de celdas los Iones Sodio ( $Na^+$ ) presentes en la disolución migran desde el ánodo hasta el cátodo a través del separador y se combinan con el  $OH^-$  para formar Sosa Caustica ( $NaOH$ ).



En las celdas de mercurio la formación catódica de los Iones Hidroxilo es eludida por la formación de una amalgama de sodio ( $NaHg_x$ ), esta amalgama es transportada a una pila de descomposición (Denuder) donde reacciona con agua para formar Sosa Caustica, regenerando de esta forma el mercurio.



En el 2010 el 50% de la producción de Cloro-Sosa en el oeste de Europa se realizó con celdas de membrana [4]. Japón fabrica más del 95% de su producción con celdas de membrana y en Estados Unidos el 70% de su producción se realizó con celdas de diafragma [6].

En la Tabla 3.1 se observan diferentes propiedades para los 3 tipos de celda más utilizadas en la industria. La celda de membrana es, en comparación con las tres tecnologías, la más eficiente, además de que es completamente amigable con el ambiente ya que elimina los materiales peligrosos empleados en las otras dos celdas. El representante de la industria Cloro-Álcali en Europa, Euro Chlor, reporta que la capacidad instalada para la producción de cloro por celdas de mercurio fue del 54% en el año 2000, y se redujo a un 30% en 2010 siendo sustituidas por celdas de membrana [4].

**Tabla 3.1** – Comparación entre los diferentes procesos de Cloro-Alkali

|   | Celda de mercurio   | Celda de Diafragma  | Celda de Membrana                                       |
|---|---|---|---|
| Demanda de energía eléctrica (kWh/t Cl <sub>2</sub> ).  | 3100-3400   | 2300-2900   | 2100-2600   |
| Demanda total de energía para 50% en peso de NaOH y Cl <sub>2</sub> libre de O <sub>2</sub> . | 3100-3400   | 3200-3800   | 2400-2900   |
| Purificación de la salmuera.  | Simple.   | Simple.   | Extenso (Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> <20 ppb).  |
| Calidad de la Sosa NaOH.  | 50% en peso desde la celda, bajo contenido de cloruros.           | 12% en peso desde la celda, hasta 1% de Cl <sup>-</sup> en 50% en peso de NaOH. | 32% en peso desde la celda, bajo contenido de cloruros. |
| Calidad del Cloro Cl <sub>2</sub> .   | <1% O <sub>2</sub> en Cl <sub>2</sub> , no requiere purificación. | 2-3% O <sub>2</sub> , requiere purificación.                                    | 1-3% O <sub>2</sub> , requiere purificación.            |
| Problemas ambientales.  | Hg usado como catodo.   | Asbestos usados como diafragmas.  | Ninguno.  |

### 3.2.1. Hipoclorito de sodio.

Comúnmente el tratamiento para las aguas y aguas residuales siempre se ha asociado al empleo de cloro gas (Cl<sub>2</sub>), pero varias han sido las razones por la que el cloro gas se ha dejado de usar directamente para la desinfección. La primera y más famosa razón es la relación entre el cloro gas y la formación de trihalometanos (THMs) [7], los THMs son considerados tóxicos y cancerígenos, y estos se encontraban presente en la red de distribución de agua potable y las descargas de aguas residuales tratadas que empleaba cloro gas para la desinfección. Existe una variedad de químicos y

tratamientos para desinfectar el agua como alternativas al uso de cloro gas, pero el más utilizado es el Hipoclorito de sodio.

El Hipoclorito de sodio (NaClO) es un agente oxidante muy fuerte ya que contiene al cloro en su estado de oxidación +1. El NaClO al ser usado en la desinfección de agua tiene un efecto residual, lo que significa que el agua permanecerá desinfectada mientras exista presencia del NaClO. En bajas concentraciones (3%) el tiempo de vida media del NaClO puede llegar a los 1700 días en condiciones normales [7, p. 10], lo que permitirá mantener un efecto residual por una gran cantidad de tiempo, aunque a esas cantidades el poder desinfectante es mucho menor.

Además del efecto residual el NaClO es muy fácil y económico de fabricar. Cuando está en diluido en agua el NaClO solo es estable en medio básico, por lo que siempre se usa en solución con Hidróxido de sodio NaOH. La reacción de formación de NaClO consiste en mezclar cloro diatómico (cloro gas) con hidróxido de sodio (NaOH).

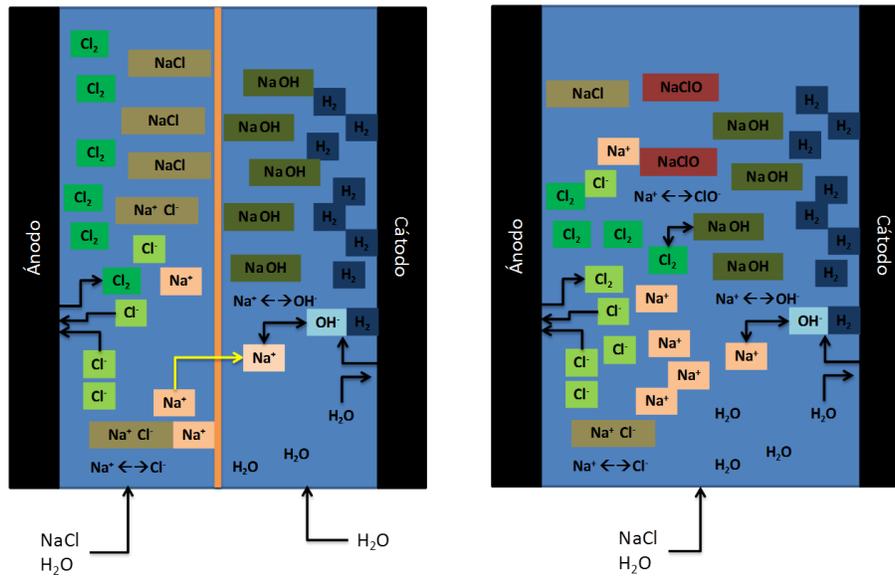


Figura 3.3 – Esquema de una celda de electrólisis. Izquierda celda con separador usado en la producción de cloro, derecha celda sin separador usado en la producción de hipoclorito de sodio.

Debido a que la producción de cloro es por vía electroquímica, es muy común que en la misma celda que se emplea para la fabricación de cloro, se pueda utilizar para la fabricación de NaClO, para poder hacer esto solamente es necesario retirar el separador que divide al ánodo y cátodo (figura 3.3). Al retirar el separador el cloro

producido en el ánodo de la celda se podrá mezclar directamente con el hidróxido de sodio producido en el cátodo. Ambas configuraciones producen hidrógeno; el cual, como se mencionó anteriormente, es el principal combustible para las pilas de combustible.

### **3.3. Celda de electrólisis**

#### **3.3.1. Reactor de Placas Paralelas.**

Existen varias formas de construir una celda de electrólisis, pero para una celda de electrólisis con membrana y sin membrana es muy común construirla en la configuración de placas paralelas. La geometría de placas paralelas es una configuración muy popular por las ventajas que presenta [8]:

- Simplicidad en la construcción respecto a características tales como la estructura de la celda, las conexiones electrónicas y el sellado de la membrana.
- Amplia disponibilidad de materiales electrónicos y separadores en una forma apropiada.
- El transporte de masa puede ser aumentado y ajustado usando una gran variedad de promotores de turbulencia, por el diseño de un distribuidor de electrolito y por el control de la velocidad del electrolito.
- Escalado rápido alcanzado por una combinación apropiada de tamaño de electrodo, utilización de más electrodos, duplicado de la agrupación de celdas.
- Versatilidad, con respecto a la operación monopolar o bipolar y la posibilidad de modificar la celda unitaria.
- Apilamiento de celdas individuales tipo filtro prensa (figura 3.4).

La geometría de electrodo de placas paralelas ofrece una distribución de potencial relativamente uniforme y las condiciones de mezcla del electrolito se pueden ajustar, mediante un diseño apropiado, para la mayoría de las necesidades. De todos modos, el rendimiento espacio-tiempo es relativamente bajo y puede ser difícil mantener distancias inter-electrónicas muy bajas sobre áreas electrónicas grandes. Otro problema es la extracción de los precipitados [8].

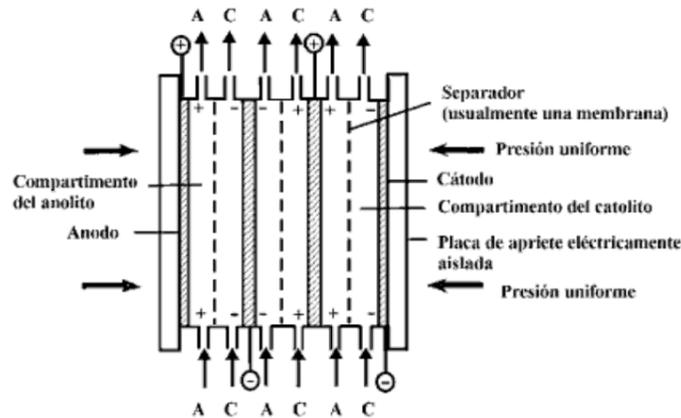


Figura 3.4 – Arreglo tipo filtro prensa para el reactor de placas paralelas. Publicado en *Un primer curso de ingeniería electroquímica*, Frank Walsh [8].

Otra desventaja importante es el montaje del reactor, debido a que el sellado es por presión donde es necesario tener una adecuada distribución de las tuercas de apriete, así como una correcta colocación de los elementos dentro del interior (empaques, membranas, guías) para evitar que se muevan en la manipulación de este reactor, con el objeto de evitar fugas; esta desventaja hace que el mantenimiento de este tipo de reactor requiera más tiempo.

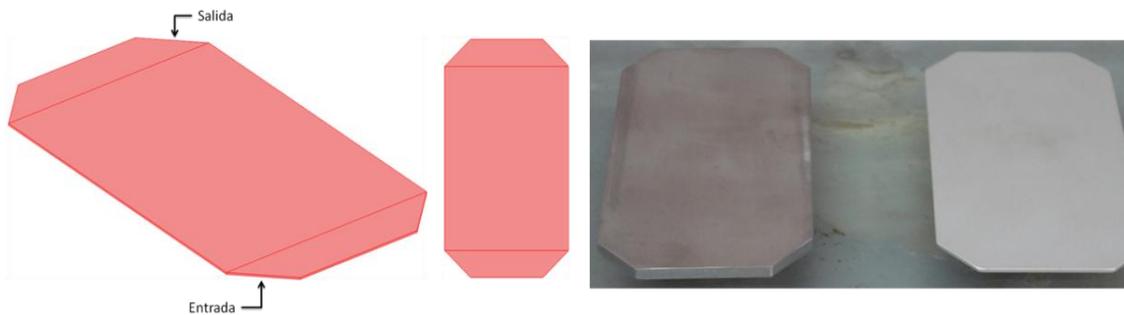


Figura 3.5 - Esquema del Reactor de Placas Paralelas y vista de los electrodos usados.

### 3.3.2. Reactor Cilíndrico.

Las restricciones del reactor de placas paralelas han llevado al desarrollo de muchos diseños alternativos a este reactor y una de estas alternativas es un reactor cilíndrico con electrodos en forma de malla, desarrollado en CIDETEQ (figura 3.6) [9]. Este diseño consiste en un volumen con forma de cilindro y dentro de este volumen se encuentran los electrodos fabricados con una malla para permitir que la disolución pueda pasar a través de estos. Este reactor está construido con una carcasa de PVC

obtenida de una tuerca unión, comúnmente usadas en instalaciones hidráulicas, con el fin de facilitar el montaje y desmontaje de este reactor para el mantenimiento.

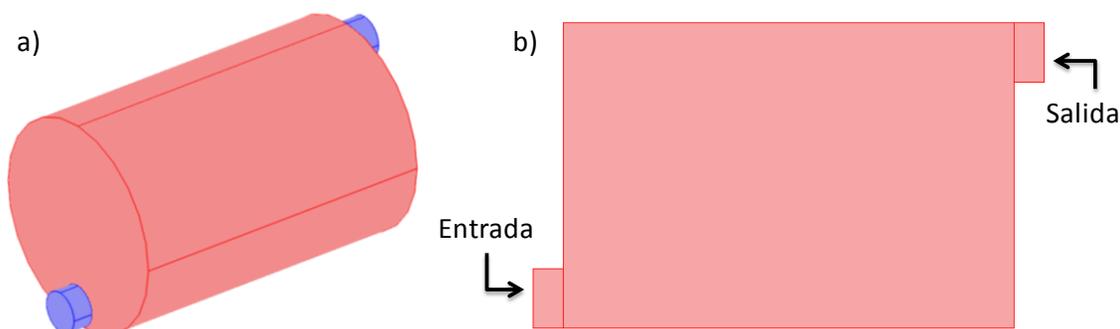


Figura 3.6 - Esquema del Reactor Cilíndrico, a) Vista isométrica, b) Corte transversal.

Los electrodos de malla se construyeron en dos arreglos, uno fue el de electrodos concéntricos (figura 3.7a) están contruidos de mallas (Acero para el cátodo, Ti-DSA para el ánodo), colocados una dentro de la otra, y por otro lado los electrodos paralelos (figura 3.7b) están colocados uno frente al otro. Se espera que las mallas ayuden a obtener un mejor mezclado, aumentando así la eficiencia del reactor.

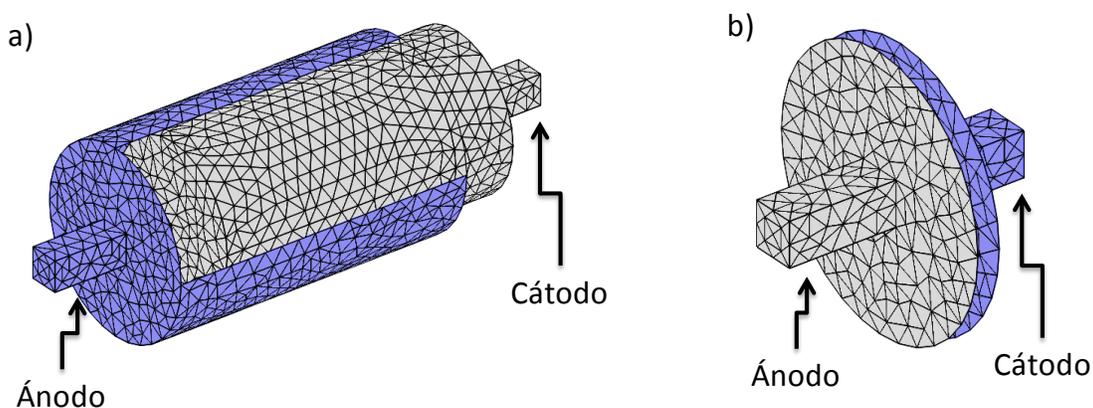


Figura 3.7 - Esquema de los electrodos, a) Electrodo Concéntricos, b) Electrodo Paralelos.

Tanto el reactor de placas paralelas como el reactor cilíndrico se encuentran disponibles para su uso en la instalaciones de CIDETEQ, es por ello que se decidió trabajar con estos dos reactores. Se analizaron la dinámica de fluidos y los tiempos de residencia para ambos reactores, así como, la visualización de flujo para el reactor de placas paralelas; todo esto con el fin recabar información y poder realizar simulaciones de la dinámica de fluidos y, de una forma más sencilla, diseñar nuevos reactores.

### 3.4. Fenómenos de transporte dentro de un reactor electroquímico

El desempeño de un proceso electroquímico no solo está determinado por la transferencia de carga y la cinética electródica, existe un número adicional de fenómenos que determina la cinética electródica, y son la transferencia de masa y de calor los más señalados. Entre estos factores las condiciones de la dinámica del fluido, bajo las que un electrolito entra a un reactor, es el parámetro del proceso más poderoso que domina la transferencia de masa y calor [1, p. 81].

El transporte de calor es muy importante y junto con la generación de calor (p. ej. reacciones exotérmicas, efecto Joule) controlan la distribución de la temperatura en el reactor. Otra condición importante es el proceso de transferencia de carga, que junto a la cinética electródica, determina las distribuciones de densidad de corriente sobre la superficie del electrodo. Las inconsistencias locales de la distribución de la densidad de corriente pueden generar zonas de muy alta densidad de corriente que podría exceder el transporte de masa; lo que llega a limitar la eficiencia global de la intensidad de corriente, conversión, selectividad y rendimiento espacio-tiempo de un proceso.

El manejo adecuado de las características determinantes de un proceso, la dinámica de fluidos, el transporte de masa y la transferencia de calor es, junto con el adecuado manejo de la transferencia de carga iónica los principales fenómenos en la ingeniería de procesos electroquímicos. Aunque en casos prácticos la transferencia de calor puede ser descartada suponiendo un sistema isotérmico (que se cumple de forma adecuada para la mayoría de los casos). Entonces la relación entre la dinámica de fluidos, el transporte de masa y la transferencia de carga iónica puede ser representada por la ecuación de Nernst-Planck.

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i - \frac{z_i}{RT} F c_i \nabla V + c_i \mathbf{u} \quad 3.1$$

Donde  $\mathbf{N}_i$  es el flux de masa de la especie  $i$  ( $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ),  $D_i$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\nabla c_i$  es el gradiente de concentración ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $\nabla V$  es el gradiente de potencial,  $z_i$  es el valor de la carga del ion de la especie,  $\mathbf{u}$  es el vector de velocidad de la disolución (m/s),  $R$  es la constante universal de los gas ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura (K),  $F$  es el valor de la constante de Faraday ( $96485 \text{ C/mol}$ ). Los términos

que se encuentran en la parte derecha de la ecuación 3.1 corresponden a las contribuciones de difusión, migración, y convección, respectivamente [10].

Comúnmente en procesos electroquímicos se intenta descartar los efectos de la contribución de la migración de iones con la ayuda de un electrolito soporte que sea el encargado del transporte de la carga dentro de la disolución. Pero en algunos casos como en el proceso cloro-sosa es la misma disolución la encargada del transporte, ya que la actividad de los iones ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) en disolución aumenta con el incremento de la concentración [11] podemos descartar la contribución de la migración, y representar al flux de masa con la siguiente ecuación:

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{u} \quad 3.2$$

El primer término de la ecuación 3.2 corresponde a la difusión y este representa a la ley de Fick, la cual describe el flux de una sustancia y su concentración en función del tiempo y su posición [10, p. 149]. La difusión de una especie siempre sucede cuando existe un gradiente de concentración entre dos puntos, las especies viajan del punto con una mayor concentración al punto de una menor concentración; esto significa en el caso de reactores electroquímicos, que el gradiente de concentración siempre existirá entre la superficie del electrodo, donde ocurre la reacción (menor concentración), y el seno de la disolución donde se encuentra la mayor concentración de especies.

El segundo término de la ecuación 3.2 representa la convección de la disolución en donde se encuentran las especies. La convección representa al flux de una sustancia en función de la concentración y su velocidad.

Para poder determinar la velocidad del segundo término de la ecuación 3.2 es necesario calcularla con base en algún fenómeno que describa la cantidad de movimiento que tiene el fluido en el volumen del reactor. Lamentablemente existen diversos fenómenos que describen el movimiento de un fluido, dependiendo generalmente de la viscosidad, la densidad y la velocidad del mismo. Los más conocidos y usados son los flujos llamados flujo laminar y flujo turbulento; existe otro modelo de flujo poco conocido pero que se presenta frecuentemente en reactores de lecho empacado, con empaques de malla o promotores de turbulencia y es el llamado flujo laminar en medio poroso.

Se llama flujo laminar o corriente laminar, al movimiento de un fluido cuando éste es ordenado, estratificado y suave. En un flujo laminar el fluido se mueve en láminas paralelas sin entremezclarse y cada partícula de fluido sigue una trayectoria suave, llamada línea de corriente. En flujos laminares el mecanismo de transporte lateral es exclusivamente molecular (por difusión). La ecuación que describe este tipo de movimiento es la ecuación de Navier-Stokes (ecuación 2.2, descrita en la sección 2.2.1).

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \nabla P = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{aligned} \quad 2.2$$

El siguiente tipo de flujo llamado flujo turbulento o corriente turbulenta corresponde al movimiento de un fluido que se da en forma caótica, en que las partículas se mueven desordenadamente y las trayectorias de las partículas se encuentran formando pequeños remolinos aperiódicos. Uno de los modelos más usados que describen este fenómeno se le llama modelo de Turbulencia  $\kappa$ - $\epsilon$  (ecuación 3.3).

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \left[ \eta + \rho \frac{C_\mu \kappa^2}{\sigma_\kappa \epsilon} \right] \cdot (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla P = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{aligned} \quad 3.3$$

Donde  $\rho$  significa la densidad del fluido ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\mathbf{u}$  representa el promedio de la velocidad ( $\text{m}/\text{s}$ ),  $\eta$  la viscosidad dinámica ( $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ ),  $P$  la presión ( $\text{Pa}$ ),  $\kappa$  la energía de la turbulencia ( $\text{m}^2/\text{s}^2$ ),  $\epsilon$  es la grado de disipación de la energía de la turbulencia ( $\text{m}^2/\text{s}^3$ ).

El último modelo de flujo, que comúnmente se presenta en un reactor empacado, filtros, solidificadores, intercambiadores de calor, etc. es el denominado flujo laminar en medios porosos (el reactor de electrodiálisis puede considerarse un reactor empacado debido a la utilización de separadores con malla, comúnmente llamados promotores de turbulencia). A un nivel microscópico, la aplicación de la ecuación de Stokes ofrece una completa descripción del campo de flujo entero, sin embargo su solución es muy difícil. A un nivel macroscópico la ley de Darcy primero fue establecida empíricamente pero más recientemente se deriva formalmente por el desarrollo apropiado de los volúmenes promedio de la ecuación de Stokes. La diferencia cualitativa entra estas dos descripciones de flujo motivaron a Brinkman a

sugerir una ecuación general que interpole entre la ecuación de Stokes y la ley de Darcy [12] (ecuación 3.4).

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot \left[ -\frac{\eta}{\varepsilon_p} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T + P\mathbf{I}) \right] = -\frac{\eta}{\kappa} \mathbf{u} \quad 3.4$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

Donde,  $\mathbf{u}$  representa la velocidad (m/s),  $\eta$  la viscosidad dinámica (N·s/m<sup>2</sup>),  $P$  la presión (Pa),  $\kappa$  la permeabilidad el medio (m<sup>2</sup>),  $\varepsilon_p$  es la porosidad del medio.

**Tabla 3.2** – Trabajos sobre el empleo de separadores con mallas y CFD

| Autores   | Comentarios   | Ref. |
|---|---|------|
| G. Belfort, G.A. Guter                                | Revisión del modelo "Mesh step" para los efectos netos de un promotor de turbulencia sobre la transferencia de masa en un canal estrecho.   | [13] |
| Y. Winograd, A. Solan, M. Toren                       | El valor promedio del espesor de la capa limite es inversamente proporcional al número de Peclet. El efecto de las mallas pequeñas en el flujo es despreciable.                                     | [14] |
| I.S. Kang, H.N. Chang                                 | Evaluación de un modelo en estado estacionario y descripción de la conformación del flujo utilizando dos separadores. Se calculo el número de Sherwood en las paredes de los canales.               | [15] |
| O. Kuroda, S. Takahashi, M. Nomura                    | El uso de separadores con malla aumenta la transferencia de masa, las diferencias no disciernen entre los diferentes separadores.   | [16] |
| C.C. Zimmerer, V. Kottke                              | Se mostraron cambios en la conformación del fluido entre un separador de zig-zag y uno de canal encausado, el flujo era reflejado por la paredes.   | [17] |
| Sandeep K. Karode, Ashwani Kumar                      | Estimación de la caída de presión de un flujo que atraviesa un separador con malla por la solución rigurosa en estado estacionario de la ecuación de Navier-Stokes                                  | [18] |
| Z. Cao, D.E. Wiley, A.G. Fane                         | Simulación de los modelos de flujo con separadores de malla, para tres filamentos transversos diferentes con filamentos múltiples.  | [19] |
| Jens Lipnizki, Gunnar Jonsson                         | Efecto de la polarización de la concentración durante la filtración y para evaluar una estrategia suficiente para el desarrollo de un separador.  | [20] |
| Victor Geraldes, Viriato Semião, Maria Norberta       | Análisis por CFD de la estructura local del flujo en el canal de alimentación. El modelo se valido con la comparación de los factores de fricción.  | [21] |
| F. Li, W. Meindersma, A.B. de Haan, T. Reith          | Calculo del poder de disipación y transferencia de masa en un reactor de placas paralelas con un separador con malla usando CFD.  | [22] |
| C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas          | El empleo de separadores de malla aumenta la transferencia de masa reduciendo la polarización por concentración pero aumentando la caída de presión.  | [23] |
| V.V. Ranadea, A. Kumarb                               | Comparación por simulación de la CFD para dos reactores, placas paralelas y canales en espiral  | [24] |
| Arun Subramania, Suhan Kimb, Eric M.V. Hoekb          | Análisis del impacto del espaciador con malla en el flujo de fluidos, caída de presión, polarización por concentración.   | [25] |
| C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas          | Comparación de los valores experimentales y simulados de las características geométricas de los separadores de malla.   | [26] |
| M. Shakaib, S.M.F. Hasani, M. Mahmood                 | Optimización de la geometría del separador de malla en función de la distribución del stress. Campo de flujo y caída de presión obtenidos del empleo de separadores de diamante y líneas paralelas. | [27] |
| J.L.C. Santos, V. Geraldes, S. Velizarov, J.G. Crespo | Análisis del efecto de la geometría del espaciador en el flujo de fluidos, modelos de concentración y caída de presión.   | [28] |
| G.A. Fimbres-Weihs, D.E. Wiley                        | Descripción de la condición limite del espacio-tiempo del transporte de masa y su aplicación al análisis 3D simple del flujo y su desempeño usando una malla no tejida.                             | [29] |
| Yu-Ling Li, Kuo-Lun Tung                              | Comparación de valores de caída de presión experimentales contra valores obtenidos de   | [30] |

|  |   |      |
|--|---|------|
|  | simulación, empleando una celda con separador de malla.   |      |
| Yu-Ling Li, Kuo-Lun Tung                               | Análisis del estudio de cómo la forma de los filamentos de la malla afectan la caída de presión y el stress.  | [31] |
| M. Kostoglou, A. J. Karabelas                          | Análisis numérico de la velocidad empleando Navier-Stokes. Desarrollo de técnicas de solución aproximadas para la transferencia de masa en función de la velocidad.                 | [32] |
| C.P. Koutsoua, S.G. Yiantsiosa, A.J. Karabelas         | Efecto de los números de Re y Sc en el tiempo promedio usando separadores con malla.  | [33] |
| Yu-Ling Li, Kuo-Lun Tung, Ming-Yang Lu, Shih-Hui Huang | La membrana enrollada en espiral se optimizó considerando la curvatura del separador con malla.   | [34] |
| Yu-Ling Li, Po-Ju Lin, Kuo-Lun Tung                    | Un módulo de membrana y separador con malla del tipo disco fue perfeccionado considerando el tamaño del colector del tubo, el espesor del separador y la presión de operación.      | [35] |
| Yu-Ling Li, Kuo-Lun Tung, Yu-Shao Chen, Kuo-Jen Hwang  | Análisis del efecto de cuatro separadores con malla usando membranas, esta investigación se usó CFD, el estudio del flujo a través de las membranas se realizó con la ley de Darcy. | [36] |

Con las ecuaciones anteriores podemos ahora realizar simulaciones CFD del fluido dentro de un reactor. Como se comentó anteriormente, el reactor de placas paralelas por lo general es ensamblado con separadores de mallas con la función de aumentar el transporte de masa hacia los electrodos, con estos separadores se tiene la creencia que el aumento del transporte de masa se debe a la generación de turbulencia debido a la malla pero existen varios estudios CFD sobre los diversos separadores de malla que están enfocados a describir el flujo entre las cavidades de los separados y no describen el campo de flujo macroscópico del separador, los estudios se enumeran y comentan en la tabla 3.2.

### 3.5. Distribución de tiempos de residencia

Para un reactor, existen dos modelos de flujo ideales: flujo pistón y tanque agitado, que dan un comportamiento muy diferente (figura 3.8). A menudo estos patrones de flujo son los que se buscan en un reactor y en la mayoría de los casos se intenta diseñar equipos que se acerquen a uno u otro patrón de flujo, ya que frecuentemente uno de los dos patrones es el óptimo sin importar para qué proceso se esté diseñando [37].

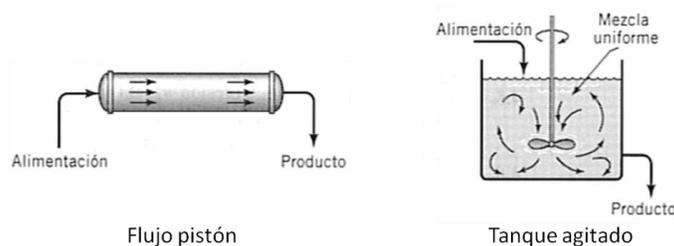


Figura 3.8 – Patrones de flujo ideal. Publicado en *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Octave Levenspiel, pp. 90 [37].

Lamentablemente los patrones de flujo reales siempre se desvían de las situaciones ideales. Estas desviaciones son causadas por la canalización o la recirculación del fluido, o por la creación de zonas estancadas o muertas dentro del volumen de reacción. Las desviaciones del flujo deben evitarse ya que siempre disminuye el rendimiento del equipo.

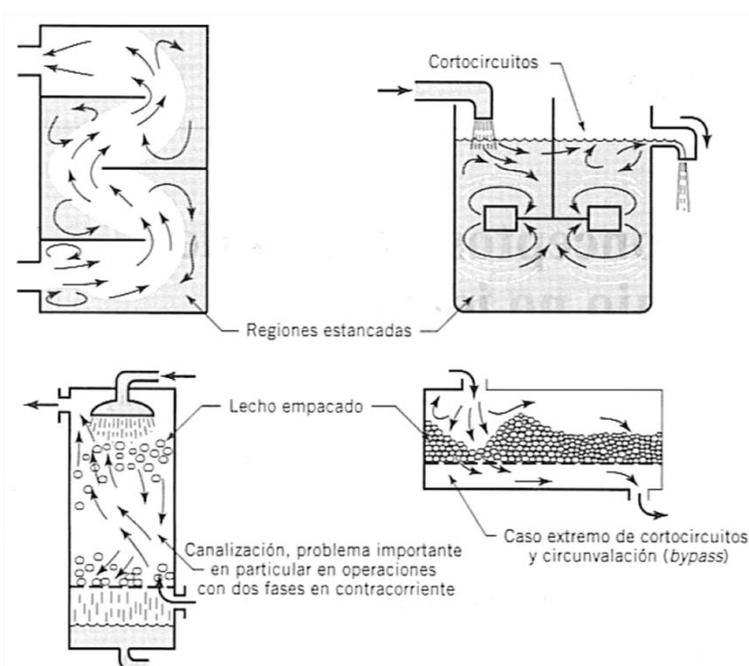


Figura 3.9 – Patrones de flujo no ideal en diferentes procesos. Publicado en *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Octave Levenspiel, pp. 258 [37].

Una forma de conocer si en un reactor hay presencia de un mal comportamiento del fluido es conociendo cuanto tiempo permanece cada una de las moléculas en el recipiente, o más precisamente, la distribución de tiempos de residencia de la corriente del fluido. El método de estímulo-respuesta es el experimento que hay que realizar para poder estudiar cuanto tiempo permanece una especie dentro del volumen de reacción de un reactor. Para desarrollar este tipo de estudios es necesario considerar solamente el flujo en estado estacionario de un solo fluido a través de un recipiente, sin reacción y sin cambios de densidad.

Los elementos de un fluido que viajan a través de un volumen de reacción pueden recorrer diferentes caminos para atravesarlo; la distribución de estos tiempos en la corriente de fluido que sale del recipiente se denomina distribución de la edad a la

salida,  $E$ , o distribución de tiempos de residencia (RTD) del fluido.  $E$  tiene unidades de tiempo<sup>-1</sup>.

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 \quad 3.5$$

Es conveniente representar la RTD de tal manera que el área bajo la curva sea la unidad, como se muestra en la ecuación 3.5, este procedimiento se denomina normalización de la distribución. La RTD tiene la restricción de que el fluido solo entra y sale una vez del recipiente; lo que significa que no debe haber flujo, difusión o remolinos en la dirección contraria al flujo en la entrada o salida del reactor. A esta restricción se le llama condiciones de frontera de recipiente cerrado.

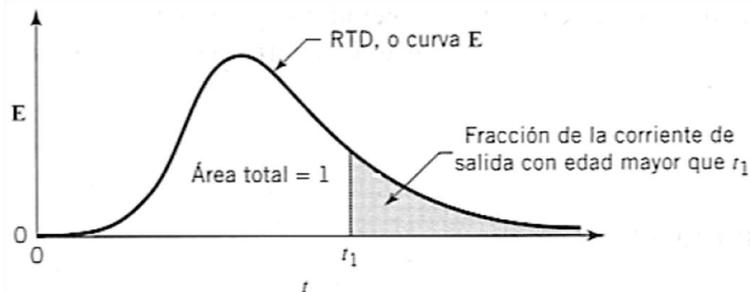


Figura 3.10 – Curva de distribución de edad del flujo  $E$ . Publicado en *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Octave Levenspiel, pp. 261 [37].

El término edad para un elemento de la corriente de salida se refiere al tiempo que ha permanecido este elemento en el recipiente, entonces la fracción de corriente de salida cuya edad está comprendida entre  $t$  y  $t + dt$  es  $E dt$ . La fracción con edad menor (más joven) a  $t_1$  es:

$$\int_0^{t_1} E dt \quad 3.6$$

Mientras que la fracción de material con edad superior a  $t_1$  (más vieja), representada por el área sombrada de la figura 3.10, es:

$$\int_{t_1}^{\infty} E dt = 1 - \int_0^{t_1} E dt \quad 3.7$$

La curva  $E$  es la distribución que se necesita para tener en cuenta el flujo no ideal.

### 3.5.1. Medición de la RTD.

El método de estímulo-respuesta consiste, como su nombre lo indica, en generar un estímulo a la entrada del reactor y medir una respuesta a la salida; la forma más fácil de hacer esto es insertar cierta cantidad de un rastreador y medir su concentración a la salida. Se pueden utilizar dos tipos de rastreadores, uno que reaccione y otro que no; por lo general se emplea un rastreador que no reacciona pero para propósitos especiales la medición puede facilitarse utilizando un rastreador que reaccione. Existen varias formas de aplicar el método de estímulo-respuesta, pero el más usado y del que se menciona en este trabajo de tesis corresponde al método denominado el experimento en impulso.

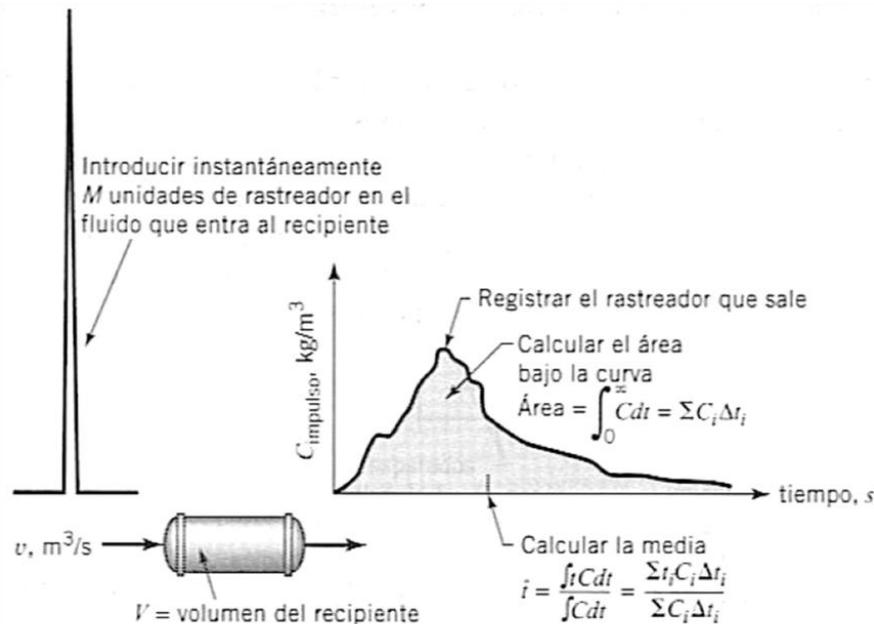


Figura 3.11 – Esquema del experimento del impulso y la información obtenida con la curva  $C$ . Publicado en *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Octave Levenspiel, pp. 262 [37].

El método del experimento en impulso, o método del impulso, consiste en introducir en un instante  $M$  unidades del rastreador (kg o moles) en la corriente a la entrada del reactor y medir la concentración con respecto al tiempo a la salida del mismo (figura 3.11). Esto se conoce como curva  $C$  donde a partir del balance de materia se encuentra:

- Área bajo la curva  $C$ :

$$A = \int_0^{\infty} C dt \quad 3.8$$

- Media de la curva C:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} tC dt}{\int_0^{\infty} C dt} \quad 3.9$$

Para encontrar la curva **E** a partir de la curva **C** se debe de cambiar la escala de concentración, de forma que el área bajo la curva sea la unidad. Así simplemente dividir las lecturas de concentración por el área bajo la curva.

$$\mathbf{E} = \frac{C}{A} \quad 3.10$$

Existe otra función RTD, la  $\mathbf{E}_\theta$ . Aquí el tiempo se mide en función del tiempo promedio de residencia  $\theta = t/\bar{t}$ .

$$\mathbf{E}_\theta = \bar{t}E \quad 3.11$$

$\mathbf{E}_\theta$  es una medida útil cuando se trabaja modelos de flujo complejos, como aquellos que presentan comportamientos de dos o más tipos de flujo dentro del recipiente, como se explica más adelante.

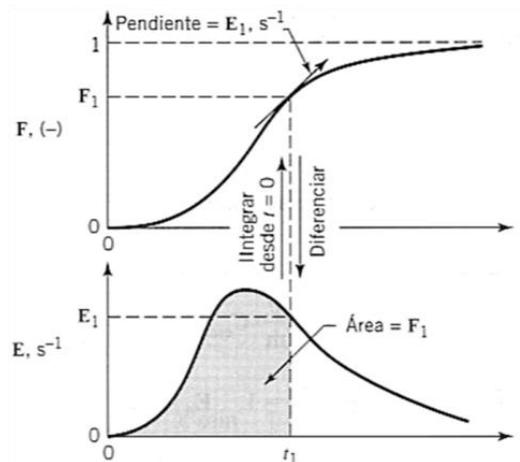


Figura 3.12 – Relación entre la curva **E** y **F**. Publicado en *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Octave Levenspiel, pp. 265 [37].

Otra función RTD útil es la curva **F**, para conceptualizar la relación entre la curva **E** y **F** se debe imaginar que una corriente que entra a un reactor con una concentración igual a cero  $C=0$  cambia en un instante  $t=0$  a una concentración  $x$  y se registra a la salida el aumento de la concentración, esto es la curva **F**. En cualquier tiempo  $t>0$  la  $C \neq 0$  y solo la concentración diferente de cero en la corriente de salida tiene edad menor que  $t$ , lo

que significa que la fracción de la concentración a la salida es igual a la fracción de la corriente de salida con edad inferior de a  $t$ . La fracción de la concentración a la salida es igual al valor de  $F$ , mientras que el segundo viene dado por la ecuación 3.6, por lo tanto para un instante  $t$ :

$$F = \int_0^t E dt \quad 3.12$$

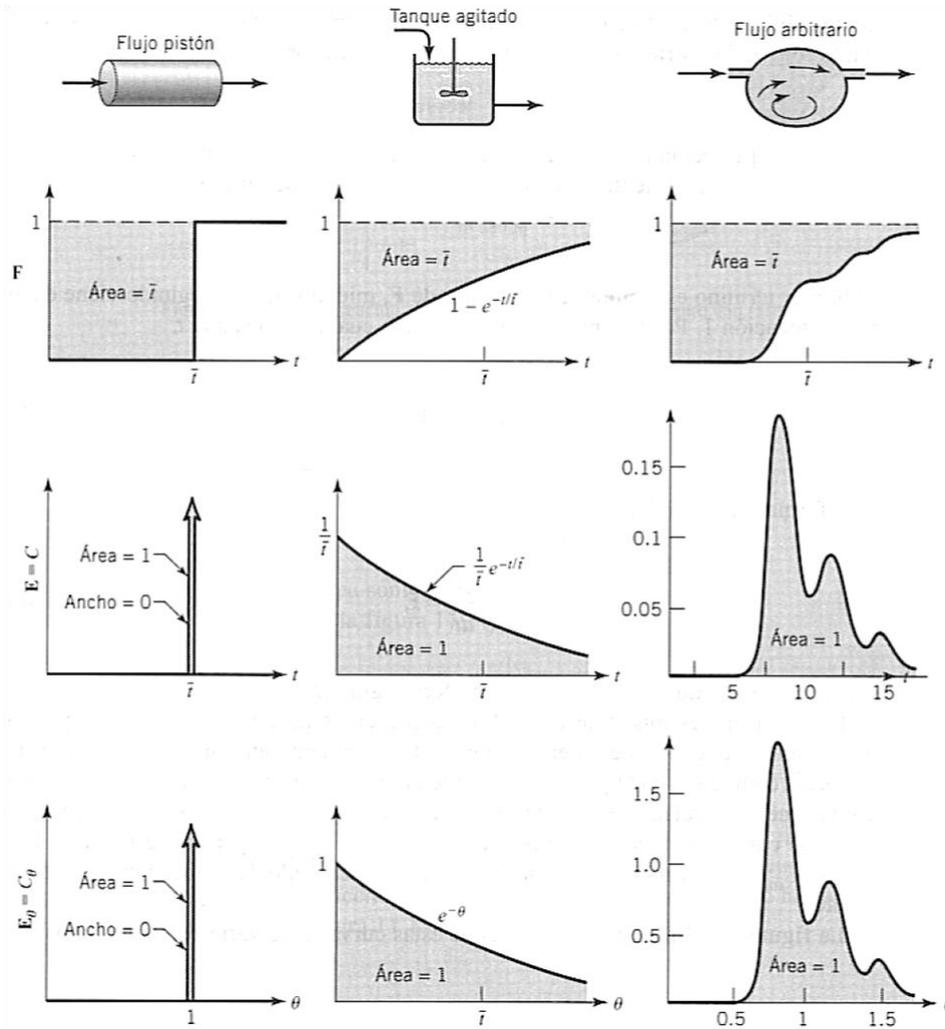


Figura 3.13 – Propiedades de las curvas E y F para varios patrones de flujo. Publicado en *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Octave Levenspiel, pp. 266 [37].

Es muy común invertir la curva F de tal forma que sea más fácil su interpretación, para hacer esto únicamente tenemos que restar de la unida el valor de  $n$  ( $1-F$ ) de tal forma que el área bajo la curva sea la relación del volumen total  $V$  entre la velocidad del fluido dentro del reactor  $u$  (Anexo B).

Lo interesante de utilizar el análisis de la medición RTD es que se puede comparar el comportamiento experimental de un reactor con los modelos de flujo ideales que se presentan en la figura 3.13 y poder, mediante el diseño o con las condiciones de operación, ajustar nuestro reactor así uno u otro patrón de flujo. Cabe recordar que tanto la curva E y F solo se cumplen para recipientes cerrados.

### 3.5.2. Modelo de compartimentos.

Los modelos de flujo presentan diferentes grados de complejidad, y en este sentido los modelos de compartimentos que se estudian son la etapa que continúa a los modelos de flujo simple mencionados anteriormente. En los modelos de compartimentos se consideran al reactor y al flujo que pasa a través de él como:

$$\begin{array}{l} \text{Volumen total } V \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} V_p - \text{región de flujo pistón} \\ V_m - \text{región de tanque agitado} \\ V_d - \text{región muerta o estancada} \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} V_a - \text{volumen activo} \end{array} \right. \\ \\ \text{Flujo total } u \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} u_a - \text{flujo activo, que pasa a través de las regiones de tanque} \\ \text{agitado y flujo pistón} \\ u_b - \text{flujo de cortocircuito (bypass)} \\ u_r - \text{flujo de recirculación} \end{array} \right. \end{array}$$

Para conocer qué modelo se ajusta mejor al recipiente real se logra comparando la curva E del reactor real con las curvas teóricas para varias combinaciones de compartimentos y flujos. Como es indiscutible, el ajuste no será perfecto; sin embargo, los modelos de este tipo son a menudo una aproximación razonable al recipiente real. En el Anexo B se incorporan muestras del aspecto de las curvas que se obtienen para varias combinaciones de los elementos antes mencionados.

Estos modelos combinados son muy útiles para propósitos de diagnóstico, precisar los defectos y sugerir las causas.

### 3.6. Visualización de flujo

Osborne Reynolds estableció los fundamentos de los flujos turbulentos, de la modelización hidráulica, de la transferencia de calor y de los fenómenos donde ocurre

la fricción. Entre sus mayores logros figuran sus ensayos de visualización de los flujos laminar y turbulento en conductos, y su análisis sobre los parámetros de dependencia de la transición a régimen turbulento, los cuales fueron publicados por vez primera en 1883 (Phil. Trans. Royal Society Vol. 174, Part 3, 1883) [38].

Para visualizar las características de los flujo laminar y turbulento, Reynolds fabrico lo que actualmente se denomina tanque de Reynolds por donde circula una corriente de agua y empleo un colorante inyectado para observar dicha corriente. El tanque tiene un conducto transparente horizontal que va conectado a una tubería de desagüe, al final de esta tubería hay una válvula de regulación para controlar el caudal. El agua se introduce a través de un embudo y es en esta zona donde también es inyectado el colorante.

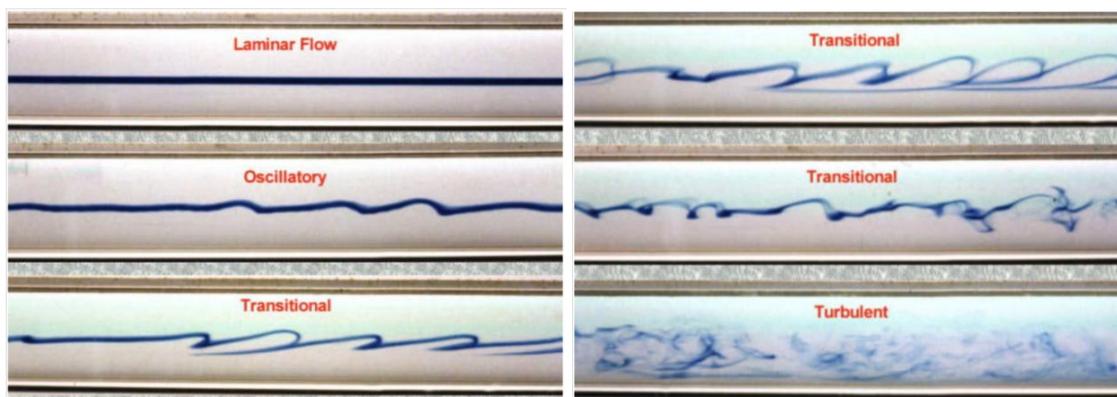


Figura 3.14 – Diferentes regímenes de flujo dentro de un tanque de Reynolds. Publicado en *Prácticas de Mecánica de Fluidos*, K. Argüelles Díaz, J. L. Parrondo Gayo, J. Fernández Oro, pp. 50 [38].

Reynolds observó que un movimiento estable y regular sólo existe si la velocidad del flujo es suficientemente pequeña. Bajo estas circunstancias, el colorante forma una línea de corriente bien definida cuyo contorno muestra que sólo existe una pequeña difusión en la dirección radial, debido al transporte molecular. Además, cualquier perturbación que aparezca en el flujo es amortiguada rápidamente. Este movimiento es el denominado laminar.

Por el contrario, si la velocidad es lo suficientemente grande, el movimiento del fluido se hace muy sensible a cualquier perturbación, las cuales se amplifican rápidamente. El flujo se hace entonces irregular y pierde su carácter estacionario. El grosor del colorante crece rápidamente, el contorno se difumina y toma una forma irregular hasta que en una trayectoria posterior se convierte en una nube. Este

movimiento es el denominado turbulento. En la figura 3.14 se muestran los diferentes regímenes de flujos observados en el Tanque de Reynolds.

### 3.7. Metodología

#### 3.7.1. Aplicación de la simulación CFD.

Con base en las ecuaciones descritas en la sección 3.4 se plantea la metodología de estudio de las geometrías de los reactores utilizando la dinámica de fluidos computacional (CFD). El montaje, aplicación y solución de las ecuaciones usadas sobre las dos geometrías de los reactores se resumen en la figura 3.15.

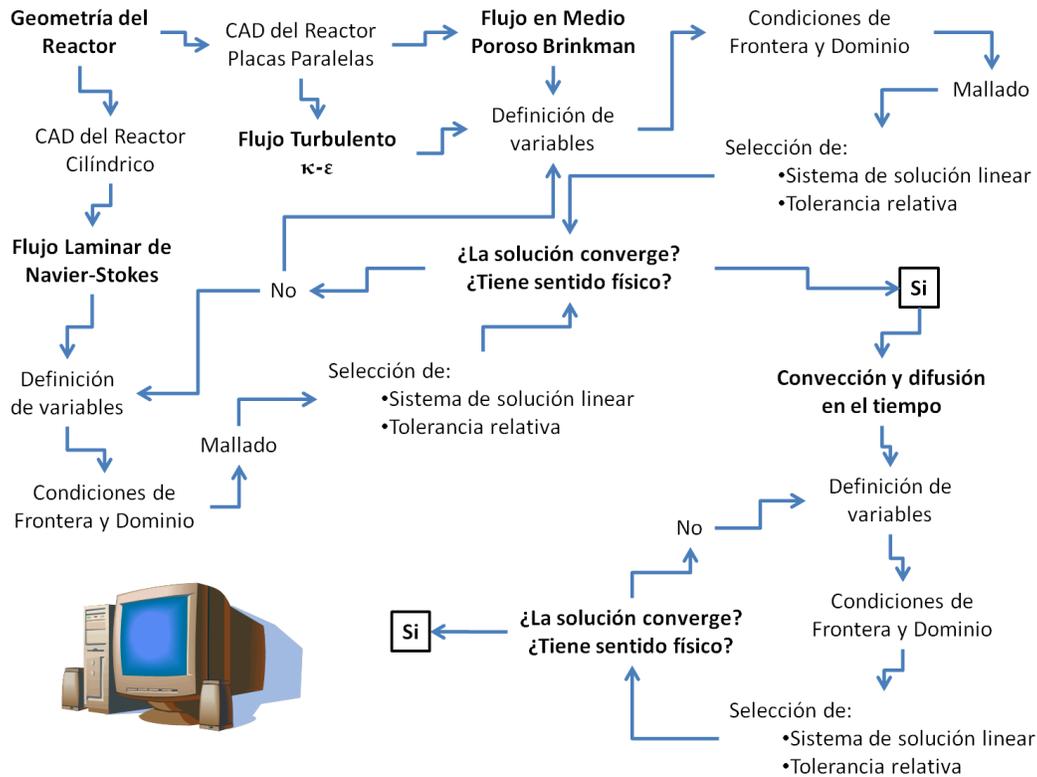


Figura 3.15 – Metodología de estudio utilizando la dinámica de fluidos computacional.

En el estudio del reactor cilíndrico se dibuja la geometría que corresponde al volumen interno del reactor (por donde fluyen los fluidos), utilizamos la ecuación de Navier-Stokes para flujo laminar en estado estacionario, definimos las variables y las condiciones de frontera y dominio (tabla 3.3), mallamos la geometría, seleccionamos el

sistema de solución lineal y la tolerancia relativa; se resuelven las ecuaciones y estudiamos el resultado. Si el resultado no converge o no tiene sentido físico analizamos las variables y condiciones de frontera y dominio, y procedemos a resolver de nuevo las ecuaciones; si el resultado tiene sentido físico obtenemos como resultado el perfil de velocidades del fluido dentro del reactor.

El empleo de la ecuación de Convección y Difusión nos ayuda a analizar cómo es la distribución de la concentración de una especie *en disolución* (a partir de ahora llamaremos trazador) en función de la velocidad del fluido dentro de la geometría del reactor, de tal forma que podamos observar de una manera más precisa las limitaciones de los diseños estudiados. Con base en lo anterior acoplamos la ecuación de Convección y Difusión transitoria en el tiempo a los resultados de las velocidades obtenidos anteriormente, se definen las variables y las condiciones de frontera y dominio (tabla 3.3), seleccionamos el sistema de solución lineal y la tolerancia relativa, se define el intervalo de tiempo a resolver, se resuelven las ecuaciones y estudiamos el resultado. Si el resultado no converge o no tiene sentido físico analizamos las variables y condiciones de frontera y dominio, y procedemos a resolver de nuevo las ecuaciones; si el resultado tiene sentido físico damos por terminado el estudio. Es necesario mencionar que este proceso iterativo se repite para cada velocidad de flujo estudiado (0.4, 0.8 y 1.6 lpm).

El estudio del reactor de placas paralelas tiene como base la misma mecánica que el estudio del reactor cilíndrico pero con algunas excepciones. En el caso del reactor de placas paralelas se analizaron dos fenómenos que representan el movimiento del fluido, Flujo Turbulento  $\kappa$ - $\epsilon$  y Flujo en medios porosos de Brinkman, ambos en estado estacionario, la tolerancia relativa para estos dos fenómenos fue la misma que el caso del reactor cilíndrico (tabla 3.3). Una vez obtenido los resultados de la cantidad de movimiento del fluido se procesa a estudiar la ecuación de Convección y Difusión transitoria en el tiempo, se selecciona el sistema de solución lineal y la tolerancia relativa, se define el intervalo de tiempo a estudiar (0-10 segundos) y se resuelven las ecuaciones. En esta parte del estudio únicamente se analizó la velocidad de 0.8 lpm y una distancia inter-electrodo (gap) de 1.5 mm.

Los resultados del estudio de placas paralelas usando la simulación fueron comparados visualmente contra los resultados de la visualización de flujo y analíticamente contra los resultados obtenidos en la medición de tiempos de residencia.

**Tabla 3.3 – Datos de la variables usadas**

| Variable   | Reactor Cilíndrico | Reactor de Placas paralelas |                       |
|--|--------------------|-----------------------------|-----------------------|
|  | Flujo Laminar      | Flujo Turbulento            | Flujo en Medio Poroso |
| Densidad [kg/l]  | 1                  | 1                           | 1                     |
| Viscosidad Dinámica [Pa·s]                                       | 0.001              | 0.001                       | 0.001                 |
| Caudal de entrada [lpm]  | 0.4, 0.8, 1.6      | 0.8                         | 0.8                   |
| Presión de salida [Pa]   | 0                  | 0                           | 0                     |
| Temperatura [K]  | 298.15             | 298.15                      | 298.15                |
| Concentración inicial [mol/l]                                    | 0                  | 0                           | 0                     |
| Concentración a la entrada [mol/l]                               | 1                  | 1                           | 1                     |
| Factor de corrección   | 1                  | 0.01                        | 0.01                  |
| Coefficiente de difusión [m <sup>2</sup> /s]                     | 1x10 <sup>-6</sup> | 1x10 <sup>-6</sup>          | 1x10 <sup>-6</sup>    |
| Tolerancia relativa (ee)*  | 1x10 <sup>-6</sup> | 1x10 <sup>-6</sup>          | 1x10 <sup>-6</sup>    |
| Tolerancia relativa (tt)**                                       | 0.01               | 0.01                        | 0.001                 |
| Intervalo de tiempo [s]  | 0-50               | 0-10                        | 0-10                  |
| Gap [mm]   | ---                | 1.5                         | 1.5                   |
| Energía cinética turbulenta [m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> ]    | ---                | 0.005                       | ---                   |
| Grado de disipación turbulenta [m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup> ] | ---                | 0.005                       | ---                   |
| Porosidad del medio  | ---                | ---                         | 0.8062                |
| Permeabilidad del medio [m <sup>2</sup> ]                        | ---                | ---                         | 1                     |

\*ee: Estado estacionario, \*\*tt: Transitorio en el tiempo.

Se empleo una computadora con 8gb en RAM y un procesador de dos núcleos a 3.0 ghz en este estudio y se empleo el software comercial Comsol Multiphysics 3.5a para resolver la ecuaciones. Debido a nuestra limitada potencia de cálculo se realizaron varias suposiciones para poder realizar el estudio:

- Se emplearon geometrías en 2D
- No hay cambios de densidad ni viscosidad en presencia del trazador.
- En el caso del reactor cilíndrico se descarto la presencia de los electrodos.
- En el flujo en medio poroso el medio se considera isotrópico.
- En el análisis del reactor cilíndrico la concentración del trazador a la entrada fue constante a lo largo del tiempo que duro el estudio.

- En el análisis del reactor de placas paralelas la concentración del trazador a la entrada se cambió a un valor de cero después de haber sido resuelto los primeros 0.5 s, continuando el estudio hasta completar 10 s.

### 3.7.2. Aplicación del experimento del impulso.

Como se menciona anteriormente, el experimento del impulso es una técnica muy útil para medir los tiempos de residencia. En la figura 3.16 se muestra un esquema de la medición de la RTD empleando el método del impulso.

Como la idea de este trabajo fue usar energías alternas conectamos un banco de baterías (5) y 2 paneles solares (4) hacia un circuito de control (6), este circuito de control alimentaba eléctricamente a una bomba de corriente directa (7), la bomba impulsaba el agua proveniente del tanque de almacenamiento (3) hacia el reactor (1), el flujo se controlaba con una válvula de recirculación (bypass) (8) y la descarga del reactor se mandaba hacia el tanque de desecho (2).

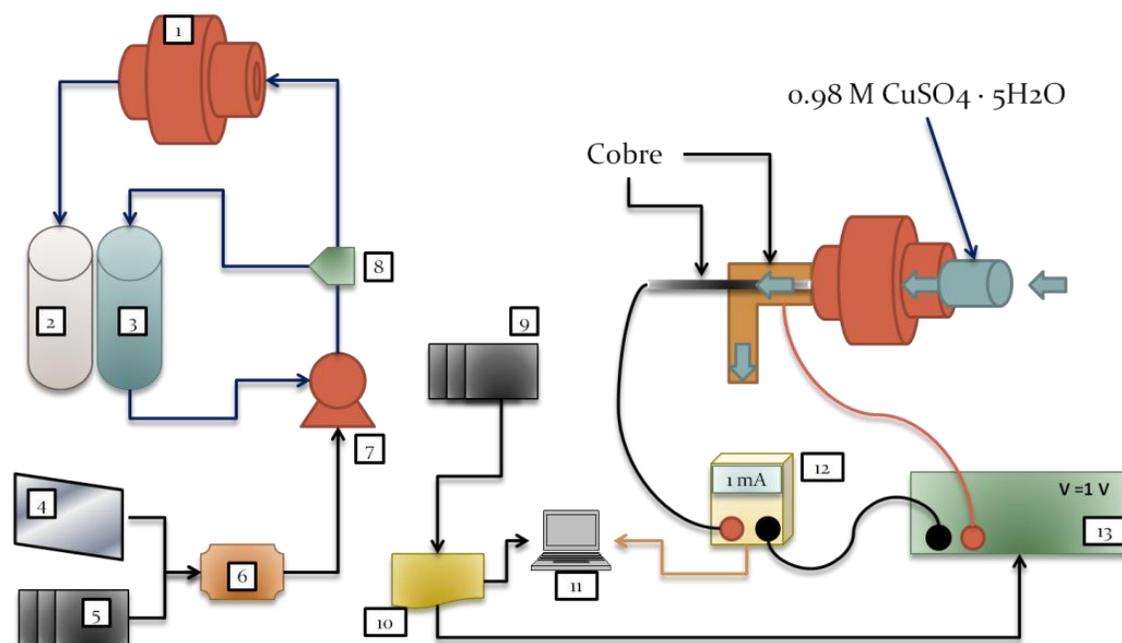


Figura 3.16 – Esquema de la medición RTD. 1.- Reactor, 2.- Tanque de desecho, 3.- Tanque de almacenamiento, 4.- Paneles solares, 5.- Banco de baterías Pb-Ac, 6.- Circuito de control, 7.- Bomba DC, 8.- Válvula de recirculación, 9.- Banco de baterías, 10.- Inversor de carga, 11.- Computadora, 12.- Multímetro con interface a computadora, 13.- Fuente de poder.

Para la medición de tiempos de residencia se utilizó como trazador una disolución de sulfato de cobre pentahidratado con una concentración 0.98 M, la cual fue inyectada a la entrada del reactor mediante una jeringa. La concentración del rastreador fue medida

con una celda de electrólisis colocada exactamente a la salida del recipiente, el ánodo y cátodo de esta celda eran de cobre. Se midió la corriente del par redox ( $\text{Cu}^0 - \text{Cu}^{+2}$ ) al imponer una diferencia de potencial entre cada electrodo de 1 V con una fuente de poder (13), la corriente de la reacción se midió con un multímetro con interface para computadora (12) en donde se registraban los resultados; la computadora (11) era alimentada con la energía proveniente de un banco de baterías (9), la corriente directa de las baterías se convertía a corriente alterna con la ayuda de un inversor de carga (10).

Se inyectaron 10 ml de disolución al reactor cilíndrico y 1 ml de disolución al reactor de placas paralelas. El flujo de entrada fue establecido a tres diferentes caudales, 0.4 lpm, 0.8 lpm y 1.6 lpm. El circuito de control manejaba la electricidad de los paneles y las baterías de tal forma que si los paneles no recibían iluminación el equipo empleaba la energía de las baterías, y cuando el equipo no se usaba los paneles solares recargaban las baterías cuando estas se encontraban descargadas. Las mediciones para ambos reactores y para las tres diferentes velocidades se realizaron por triplicado.

### **3.7.3. Aplicación de la visualización de flujo.**

Para determinar qué tipo de flujo se presentaba dentro del reactor utilizamos la visualización de flujo. Esto lo realizamos construyendo una celda de visualización idéntica en dimensiones al reactor de placas paralelas.

La celda de visualización se compone por una placa uniforme de polipropileno blanco ligeramente translucido (permite un mejor filtrado de la luz ambiental), ensamblada junto a una placa de PVC gris con una ventana de acrílico de la misma forma que tienen los electrodos del reactor de placas paralelas (figura 3.5). El ensamble se realizó colocando las dos placas de forma paralela y en medio de las placas se colocó un separador, se usaron dos separadores diferentes con el mismo gap (1.5 mm) uno con malla y otro sin malla con la finalidad de observar el efecto de la malla sobre la conformación del flujo, al final se atornillaron las placas para eliminar fugas. En la placa de PVC se encuentra la entrada del flujo y en la placa de polipropileno la salida del flujo.



Figura 3.17 – Montaje del reactor de visualización.

Ensamblada la celda de visualización, esta se montó sobre el equipo de pruebas conectando las tuberías del flujo; que a su vez están conectadas a la bomba, tanque de alimentación y el tanque de desagüe. La celda de visualización se cubrió con una protección oscura para minimizar interferencias de la luz ambiental y mejorar el contraste. El equipo de pruebas es el mismo que se empleó para la medición de los tiempos de residencia. Se usó una cámara digital compacta marca Samsung montada en un trípode para la grabación de las secuencias de imágenes.

Para poder observar la conformación del flujo se inyectó a la entrada 1 ml de una disolución de colorante de alimentos rojo (aprox. 5 gr en 500 ml); esto se realizó por triplicado para tres diferentes velocidades de flujo 0.4, 0.8 y 1.6 lpm.

### **3.8. Resultados**

Como se menciona en la sección 3.3 se emplearon dos tipos diferentes de reactor para su estudio, el reactor cilíndrico y el reactor de placas paralelas. Ambos reactores se estudiaron utilizando la técnica de la medición de tiempos de residencia, simulación de la dinámica de fluidos, y para el reactor de placas paralelas se realiza la visualización de flujo. Los resultados se presentan en secciones, una para cada reactor, cabe

destacar que las mediciones de RTD se hicieron por triplicado. Como se menciono anteriormente los flujos de entrada fueron 0.4, 0.8, 1.6 litros por minuto.

### 3.8.1. Reactor cilíndrico.

El reactor cilíndrico se caracteriza por tener un gran volumen y además se destaca por el empleo de electrodos de mallas (figura 3.7). En el estudio hidrodinámico los electrodos concéntricos y los electrodos paralelos se consideraban parte del sistema.

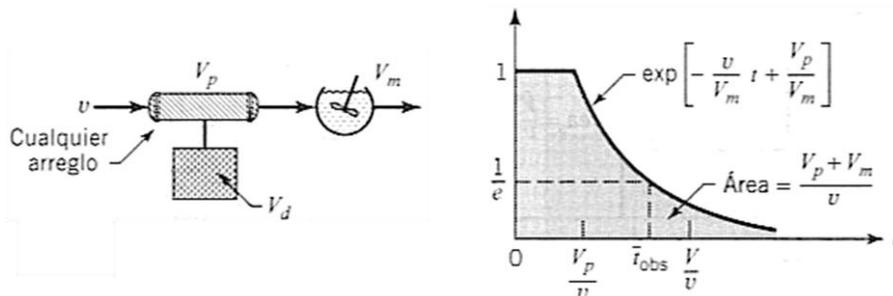


Figura 3.18 – Patrón de flujo para una configuración de tres compartimientos, flujo pistón, tanque agitado y zona muerta. Publicado en *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Octave Levenspiel, pp. 286 [37].

Aplicamos la medición de la distribución de tiempos de residencia descrito anteriormente (sección 3.7.2) y los resultados se estudiaron con el análisis de la RTD (sección 3.5). Los resultados se presentan en la figura 3.19.

Una vez determinadas las curvas E y 1-F podemos saber qué tipo de flujo existe dentro del reactor. Comparando la forma de la curva 1-F de la figura 3.18, donde se presentan tres patrones de flujo (extraído del Anexo B), contra las curvas experimentales de la figura 3.19, se identificó que para los dos casos existen tres tipos de flujo y aunque se usaron dos arreglos de electrodos no se aprecia una modificación excesiva de la conformación del fluido dentro de los reactores.

Los electrodos concéntricos presentan un comportamiento donde existe un cruce de la cola de las curvas E y 1-F entre los caudales de 1.6 y 0.8 lpm al segundo 283, lo que significa que en el caso usar el caudal de 1.6 lpm podríamos tener una mayor recirculación interna y mayores zonas muertas con respecto a la velocidad de 0.8 lpm. En el caso de los electrodos paralelos para la caudal de 0.4 lpm se aprecia un hombro después del pico principal de la curva, este hombro puede significar una recirculación dentro del recipiente. Estos datos permiten determinar el rendimiento del diseño del reactor.

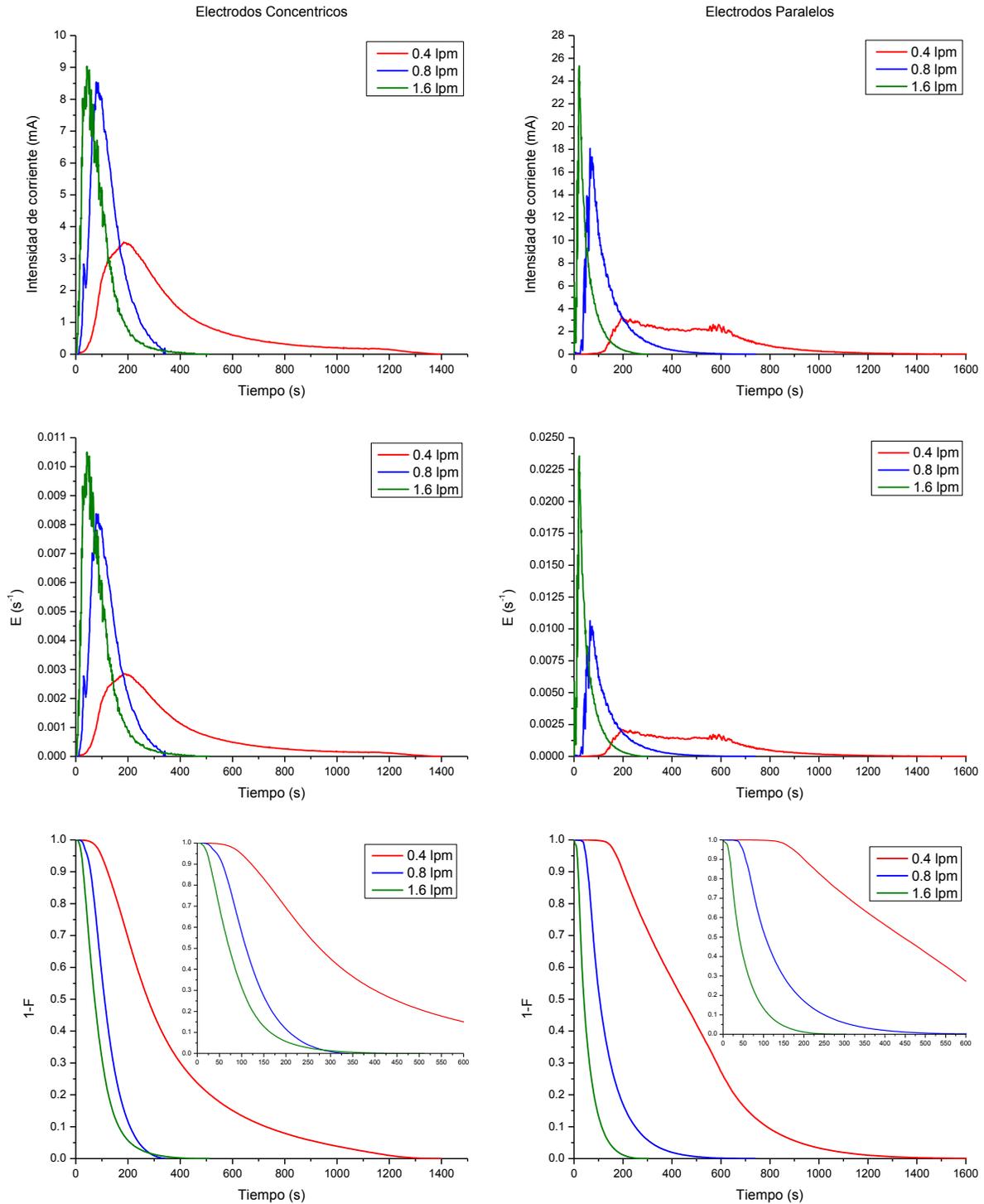


Figura 3.19 – Análisis de las curvas de  $C$  vs  $t$ ,  $E$  vs  $t$  y  $1-F$  vs  $t$ , para cada arreglo de electrodos a tres diferentes velocidades.

Para poder tener una mejor visión de lo que está pasando dentro del recipiente, se realizaron tres simulaciones a las diferentes velocidades de flujo. Como se mencionó anteriormente las simulaciones se hicieron en dos etapas. La primera es para

determinar los perfiles de la velocidad del fluido para cada caudal de entrada (0.4, 0.8, 1.6 lpm), la segunda etapa consistió en determinar los perfiles de concentración de una especie trazadora con respecto al tiempo. Como se menciona en la sección 3.4 el perfil de velocidad se determinó con la ecuación de Navier-Stokes y los perfiles de concentración con la ecuación de convección y difusión. Debido a nuestra falta de potencia de cálculo la simulación se realizó en 2D (corte transversal, figura 3.6) y sin la presencia de los electrodos.

En la figura 3.20 se observan los perfiles de velocidad para cada caudal, y como podemos observar no se aprecian cambios de la conformación de flujo a lo largo del recipiente cuando se comparan las tres diferentes velocidades. También es necesario mencionar las líneas de corriente del fluido en donde claramente se ven arremolinamientos en las esquinas superior izquierda e inferior derecha, esto empata con los resultados descritos de la medición de tiempos de residencia ya que estos arremolinamientos son los que causan la recirculación interna del fluido dentro del reactor. Este es un segundo indicio de que el diseño del reactor cilíndrico no es el mejor.

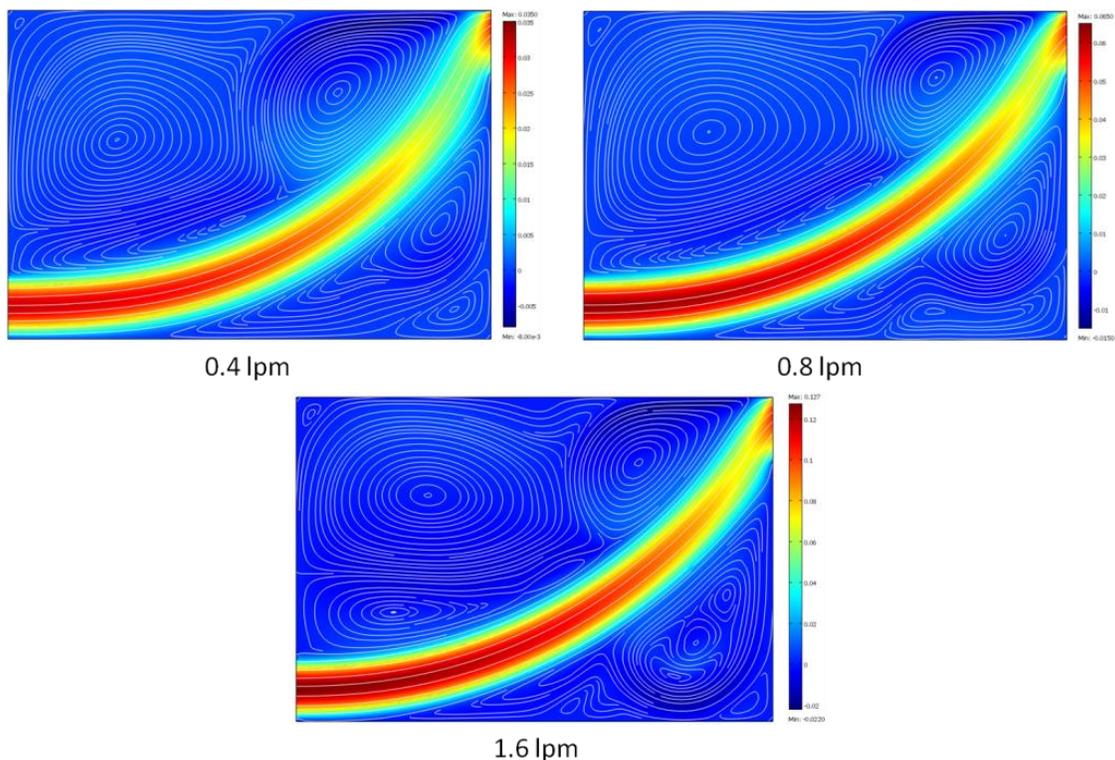


Figura 3.20 – Perfiles de velocidad para tres diferentes caudales (m/s).

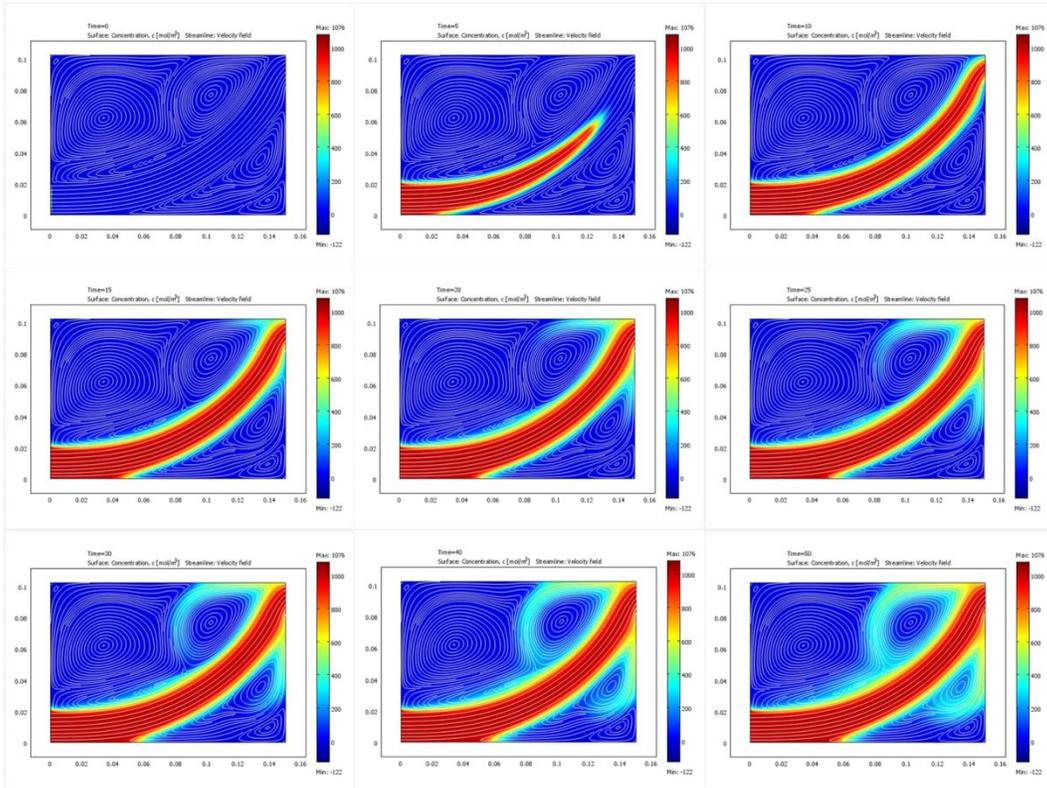


Figura 3.21 – Perfiles de concentración (mol/m<sup>3</sup>) para el caudal de 0.4 lpm. Los tiempos en las imágenes son 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 segundos.

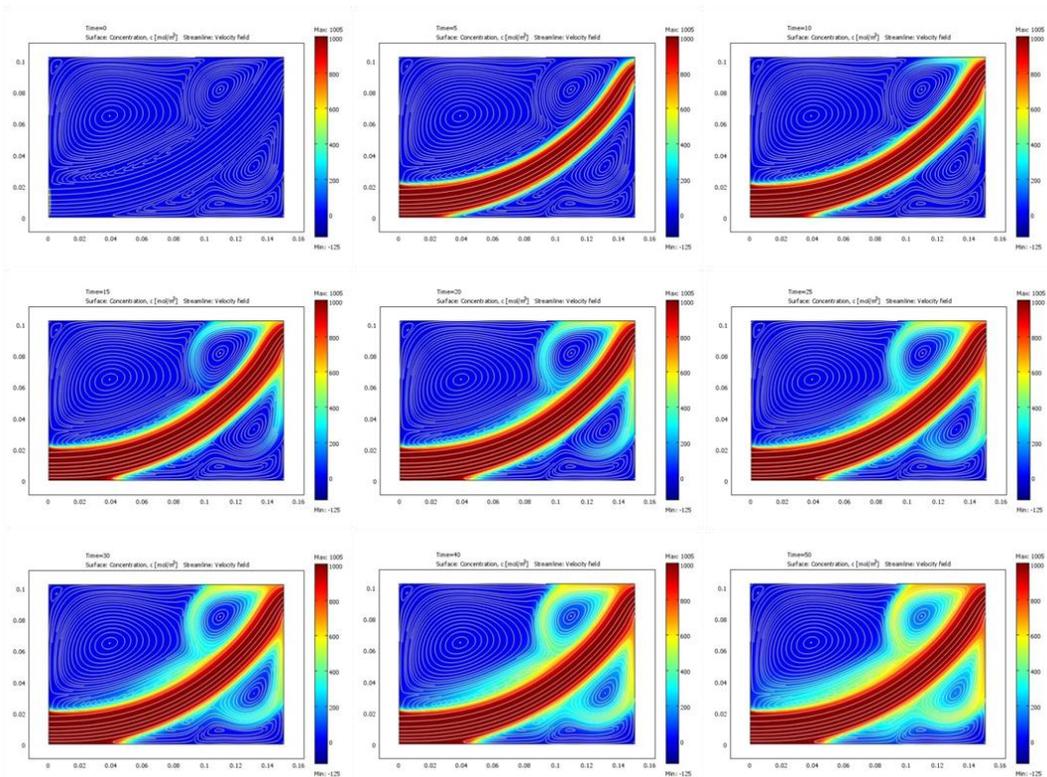


Figura 3.22 – Perfiles de concentración (mol/m<sup>3</sup>) para el caudal de 0.8 lpm. Los tiempos en las imágenes son 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 segundos.

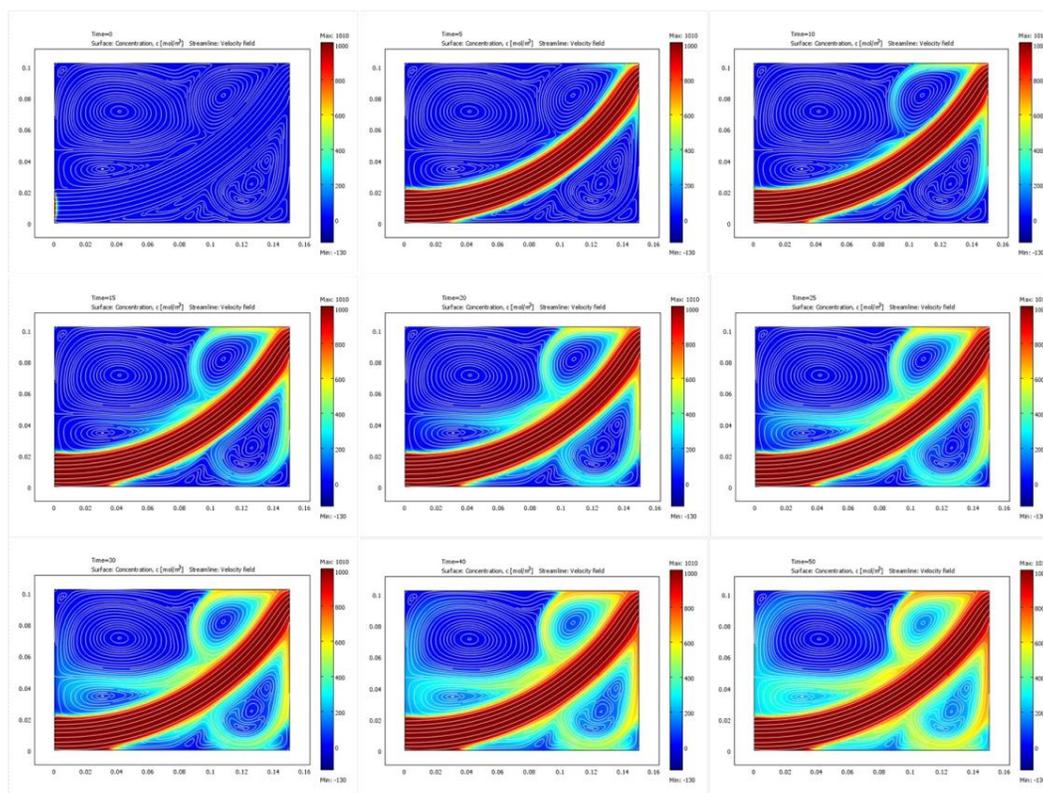


Figura 3.23 – Perfiles de concentración ( $\text{mol/m}^3$ ) para el caudal de 1.6 lpm. Los tiempos en las imágenes son 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 segundos.

Los perfiles de concentración se presentan en las figuras 3.21, 3.22 y 3.23; en donde se colocan los transitorios en el tiempo de 0 a 50 segundos de simulación. Con estas secuencias de imágenes podemos observar cómo evoluciona la dispersión del trazador dentro del recipiente; observando claramente la ruta principal del trazador que va de entrada a salida y la posterior generación de las recirculaciones.

El gran problema de este reactor vendría siendo su gran volumen, ya que una gran sección de este volumen no es parte de la corriente principal del fluido dando pie a la generación de grandes zonas muertas y la inminente recirculación interna, esta recirculación se presenta en las tres diferentes velocidades y afecta de diferente forma dependiendo de la velocidad del fluido. Para la velocidad de 0.4 lpm se ha observado curvas de tiempos de residencia muy largas debido a que el trazador desviado de la corriente principal por la recirculación requiere de mayor tiempo para retornar a la corriente principal (en la simulación el retorno del trazador se alcanza a los 40 segundos, figura 3.21), en cambio para los otras dos velocidades de flujo el tiempo de retorno es menor (20s y 10s para las velocidades de 0.8 y 1.6 lpm respectivamente,

figuras 3.22 y 3.23), este efecto se debe a que las velocidades mínimas del fluido dentro del recipiente son diferentes entre sí para cada caudal de entrada.

Con todos estos resultados podemos asegurar que el reactor tiene un mal diseño y que la distribución de las especies dentro del reactor no son las adecuadas para el proceso deseado.

### **3.8.2. Reactor de placas paralelas.**

El segundo reactor estudiado corresponde a uno de los reactores más usados en la industria electroquímica. A pesar de que este reactor ya se ha usado anteriormente y los estudios realizados muestran por lo general comportamientos de flujo pistón generado por la turbulencia del fluido dentro del reactor, los resultados que se presentan a continuación muestran un comportamiento diferente a lo ya reportado.

El estudio de este reactor se realizó en tres etapas diferentes y con tres técnicas diferentes, para obtener así una amplia comprensión de la hidrodinámica del reactor. Las técnicas empleadas son por orden cronológico: la medición de tiempos de residencia (sección 3.7.2), la visualización del flujo (sección 3.7.3), y la simulación de la dinámica de fluidos computacional (sección 3.7.1).

En la medición de los tiempos de residencia se obtuvieron los transitorios en el tiempo de tres diferentes velocidades tanto para el montaje del reactor utilizando separadores con malla, así como con separadores sin malla. Los resultados se presentan la figura 3.24.

Al comparar los resultados con los patrones de flujo extraídos del Anexo B (figura 3.25), podemos observar que para el caso del reactor con el separador sin malla el comportamiento del fluido es muy cercano a un flujo dentro de un tanque agitado; y para el caso del reactor que usa el separador con malla se logra notar que el fluido se comporta como un reactor de tanque agitado con una zona muerta.

El hecho de decir que el reactor que usa el separador de malla presente un comportamiento que determina la existencia una zona muerta es contradictorio a lo que se esperaba; al agregar la malla se espera un comportamiento homogéneo (libre de zonas muertas). Para poder explicar esta diferencia es necesario definir una zona muerta, la cual corresponde a una determina zona dentro de un volumen específico

donde el fluido tiene nula o muy poca actividad. Al agregar el separador con malla dentro del reactor el volumen donde el electrolito fluye se reduce en un 19.38%; el hecho de que todas las condiciones permanezcan iguales a excepción del volumen del recipiente afectan directamente el tiempo de residencia, entonces para poder obtener una comparación correcta es necesario normalizar el tiempo.

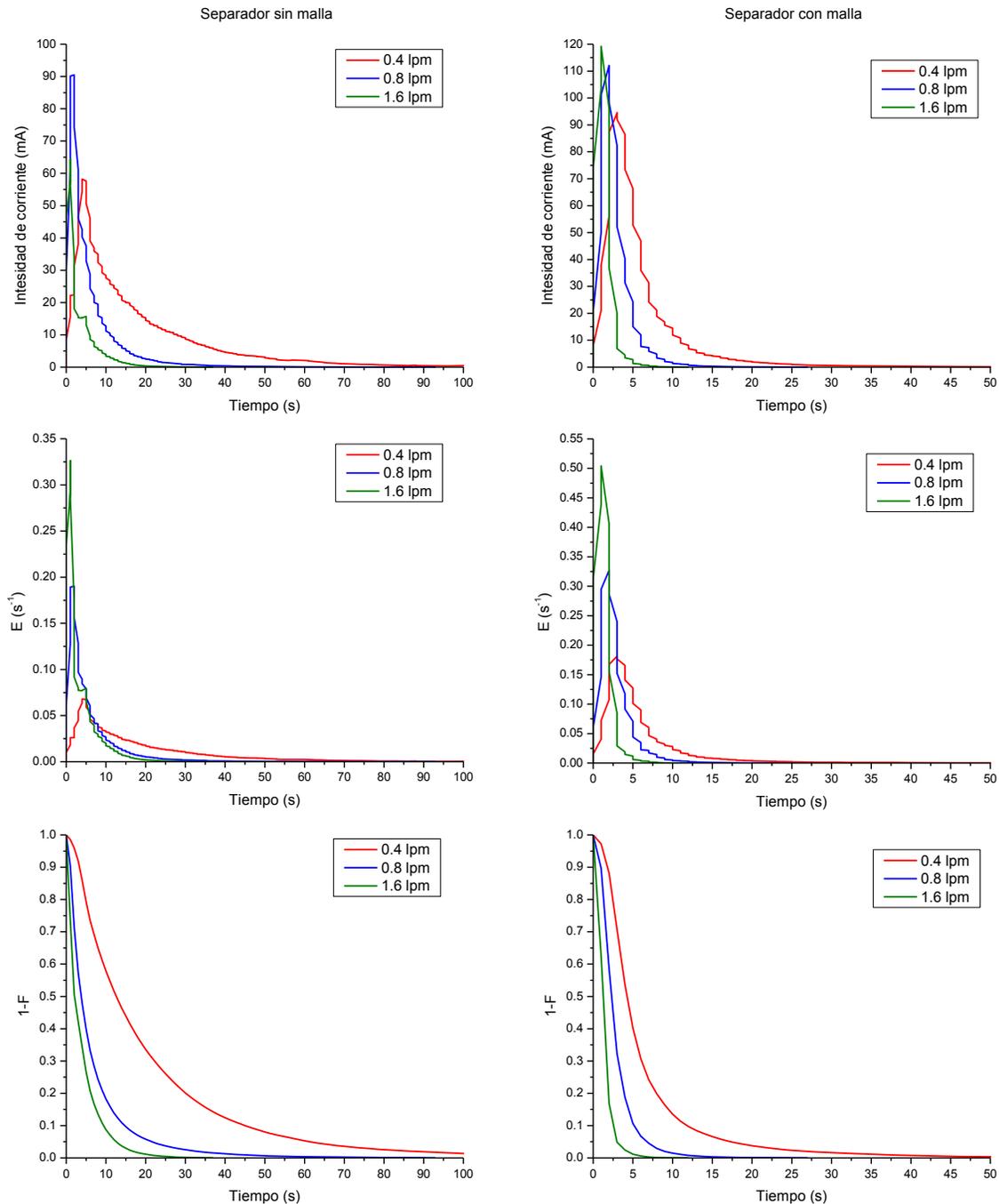


Figura 3.24 – Análisis de las curvas de C vs t, E vs t y 1-F vs t, para cada arreglo de separador a tres diferentes velocidades.

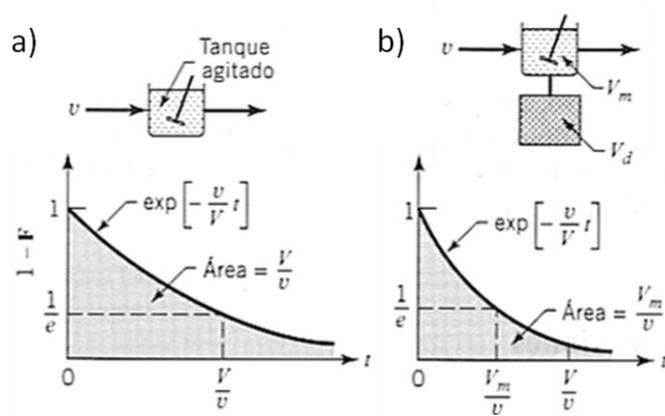


Figura 3.25 – Patrón de flujo para una configuración de tanque agitado. a) Tanque agitado, b) Tanque agitado con una zona muerta. Publicado en *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Octave Levenspiel, pp. 284 [37].

El tiempo se normaliza dividiendo el tiempo de residencia entre el tiempo promedio ( $\theta = t/\bar{t}$ ) para cada velocidad de flujo, al normaliza el tiempo podemos ahora comparar directa el comportamiento de las diferentes velocidad de flujo ya sea usando la malla o no.

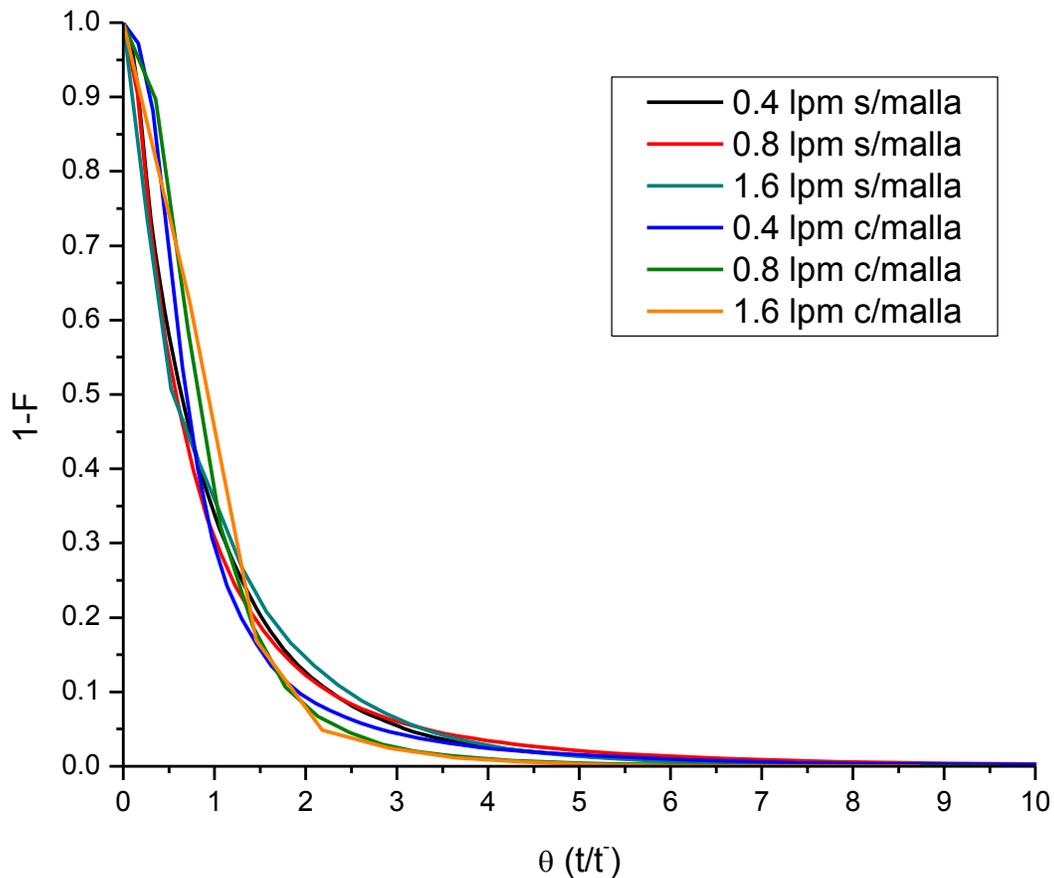


Figura 3.26 – Normalización del tiempo para cada arreglo de separador a tres diferentes velocidades.

Al analizar la figura 3.26 observamos que el comportamiento de las tres diferentes velocidades de flujo para los dos arreglos son muy similares; de tal modo que, a punto de comparación, el comportamiento es el de un tanque agitado para todos los casos. El hecho de usar el separador con malla recae únicamente en la reducción de los tiempos de residencia, que para la mayoría de los procesos esto beneficia el rendimiento. Para poder entender mejor los resultados obtenidos hasta ahorita se decidió proseguir con la visualización de flujo.

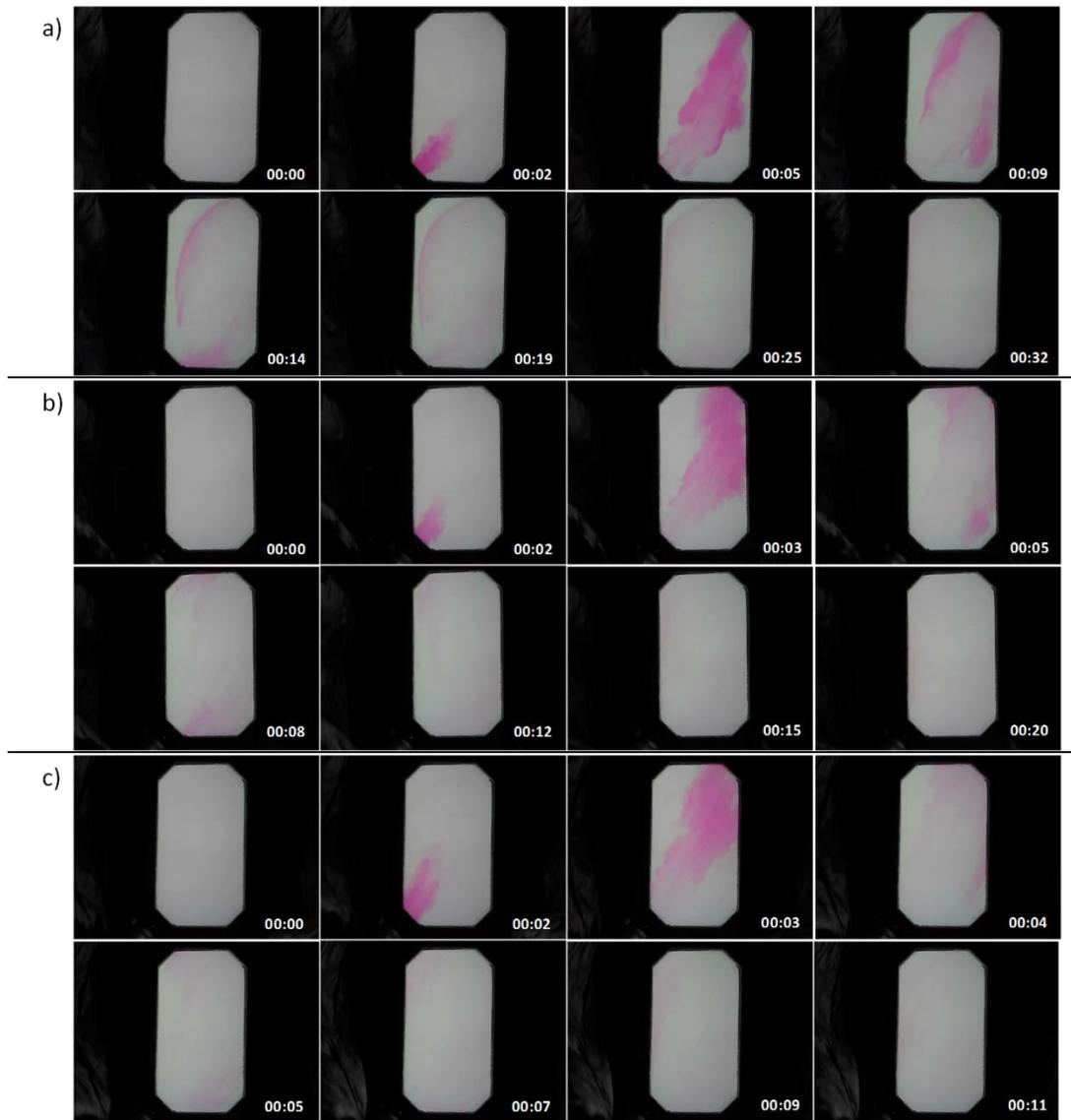


Figura 3.27 – Colección de fotogramas para las velocidades de flujo a) 0.4 lpm, b) 0.8 lpm, c) 1.6 lpm. Separador sin malla.

Se aplicó la técnica descrita en la sección 3.7.3 con la cual obtuvimos filmaciones de cómo se comporta en fluido en tiempo real utilizando las mismas

condiciones de operación que los experimentos de tiempo de residencia. Los resultados se presentan en la figuras 3.27 y 3.28.

En la colección de fotogramas usando el separador sin malla (figura 3.27) se puede observar que el flujo tiene un camino preferencial que se podría describir como una línea recta de va desde la entrada hasta la salida. Además de camino preferencial también se observa que en las esquinas superior izquierda e inferior derecha existe una zona de bajo flujo que se comportan como recirculaciones internas hacia la corriente principal. Un detalle a resaltar es que el colorante muestra contornos nubosos en la corriente principal derivados de un flujo turbulento en la zona, esto lo podemos contrastar con la figura 3.14 en donde en el caso de flujo turbulento el comportamiento es similar. Los resultados del análisis de los tiempos de residencia dicen que el reactor tiene un comportamiento similar a un tanque agitado, y aunque en las filmaciones sea difícil apreciarlo, esto se debe a las recirculaciones interna que presenta en fluido.

Los perfiles de flujo presentados en la figura 3.28 usando el separador con malla distan de ser parecidos a los presentados en la figura 3.27. La distribución en el caso del separador con malla es mucho más homogénea, además de que se eliminan las recirculaciones o zonas de baja actividad del flujo. El flujo no tiene un camino preferencial y la distribución del colorante tiende a ramificarse con forme se acerca al centro de la geometría del reactor, así como también tiende a cerrarse al acercarse a la salida, de este modo se logra abarcar la mayor área posible con una mejor distribución del fluido. El detalle consiste en que al momento de comparar los perfiles con la figura 3.14 no se encuentra una coincidencia lo que significa que el tipo de flujo es distinto, denotando una similitud con los reactores empacados, como ya se mencionaba en la sección 3.4. Al comparar las filmaciones observamos una congruencia con los resultados de los tiempos de residencia ya que el comportamiento se asemeja mucho al de un tanque agitado.

Después de analizar los datos de los tiempos de residencia, así como los datos de la visualización del flujo, se continuó el estudio con la aplicación de la simulación por dinámica de fluidos computacional donde empleamos las ecuaciones descritas en la sección 3.4 y las condiciones de operación presentes en la sección 3.7.1. Debido a que el comportamiento general del reactor a diferentes velocidades de flujo y usando el

separador con y sin malla son muy similares, se decidió estudiar únicamente la velocidad de 0.8 lpm en la simulación.

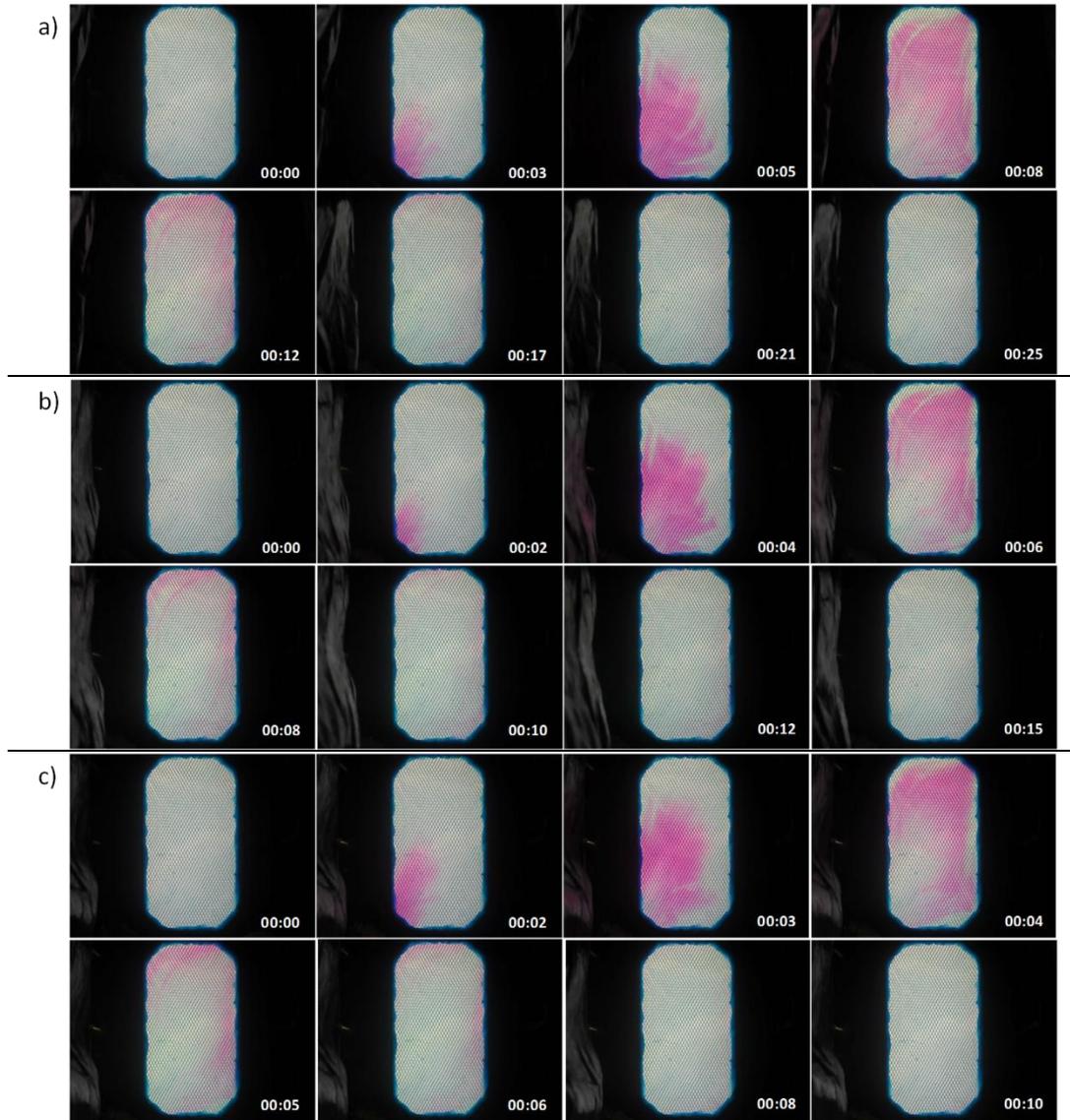


Figura 3.28 – Colección de fotogramas para las velocidades de flujo a) 0.4 lpm, b) 0.8 lpm, c) 1.6 lpm. Separador con malla.

Como ya se ha mencionado en diversas ocasiones, las simulaciones se hicieron en dos etapas. La primera es para determinar los perfiles de la velocidad del fluido usando un caudal de 0.8 lpm, la segunda etapa consistió en determinar los perfiles de concentración de una especie trazadora con respecto al tiempo. Como se menciona en la sección 3.4 el perfil de velocidad se determinó con la ecuación de Turbulencia  $\kappa\text{-}\epsilon$  para el separador sin malla y la ecuación de Brinkman para el separador con malla; los perfiles de concentración se calcularon con la ecuación de convección y difusión.

Debido a nuestra falta de potencia de cálculo la simulación se realizó en 2D (corte transversal).

En la figura 3.29 se presentan los resultados correspondientes a los perfiles de velocidad tanto para el modelo de la ecuación de Turbulencia  $\kappa$ - $\epsilon$  como para el de Brinkman. Cuando se emplea el modelo de Turbulencia  $\kappa$ - $\epsilon$  se puede observar claramente como el fluido se desplaza principalmente por un camino preferencial, además de la notoria formación de zonas muertas en las esquinas superior izquierda e inferior derecha. Las líneas de color blanco son las líneas de corriente, que es por donde el fluido se mueve, lo que denota existencia de recirculación del fluido.

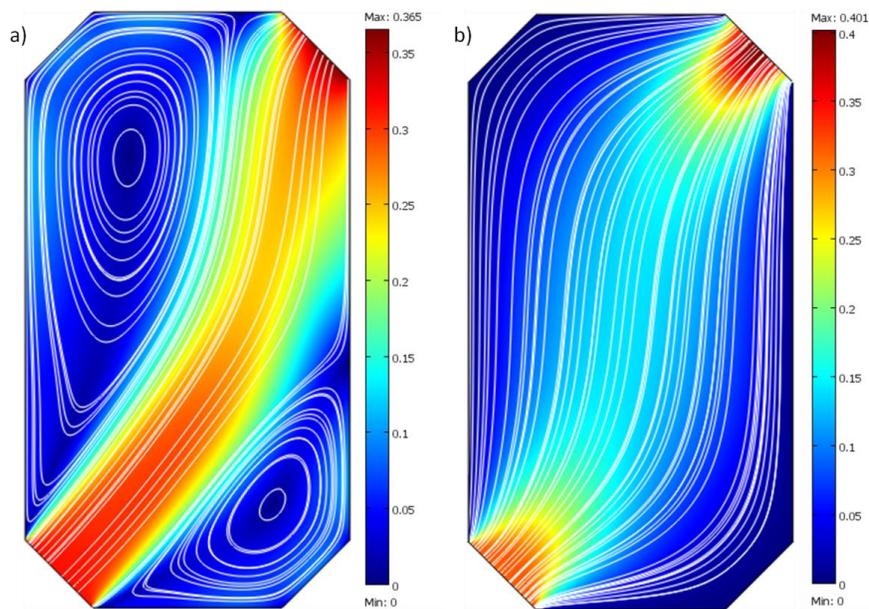


Figura 3.29 – Perfiles de velocidad (m/s) para un caudal de 0.8 lpm usando las ecuaciones: a) Turbulencia  $\kappa$ - $\epsilon$ , b) Brinkman.

En el caso del modelo de Brinkman existe una atenuación muy marcada de un camino preferencial, en vez de eso se puede observar una distribución de velocidades mucho más homogénea afectando principalmente las líneas de corriente las cuales indican una trayectoria sin grandes cambios de dirección y siempre dirigidas de la entrada a la salida, de esta forma se han eliminado por completo las recirculaciones que se presentaban cuando se usaba el modelo de Turbulencia  $\kappa$ - $\epsilon$ .

Los perfiles de velocidad calculados (figura 3.29) nos permiten determinar las trayectorias y posiciones temporales del trazador dentro de campo de flujo, de tal manera que se pueden comparar con la evolución temporal del trazador observada en

los fotogramas de visualización de flujo (figura 3.27). Cabe mencionar que en la simulación se consideraban los mismos valores de operación experimentales.

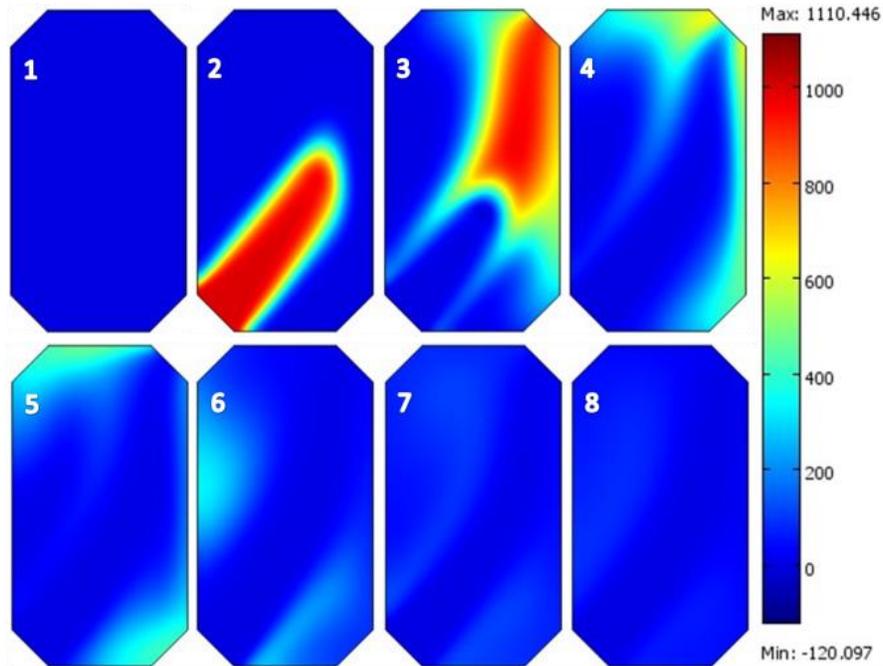


Figura 3.30 – Secuencia de la concentración (mol/m<sup>3</sup>) con respecto al tiempo (s). 1 t=0s, 2 t=0.4s, 3 t=1.3s, 4 t=1.7s, 5 t=2s, 6 t=3s, 7 t=4s, 8 t=5s. Modelo de flujo turbulencia  $\kappa$ - $\epsilon$ .

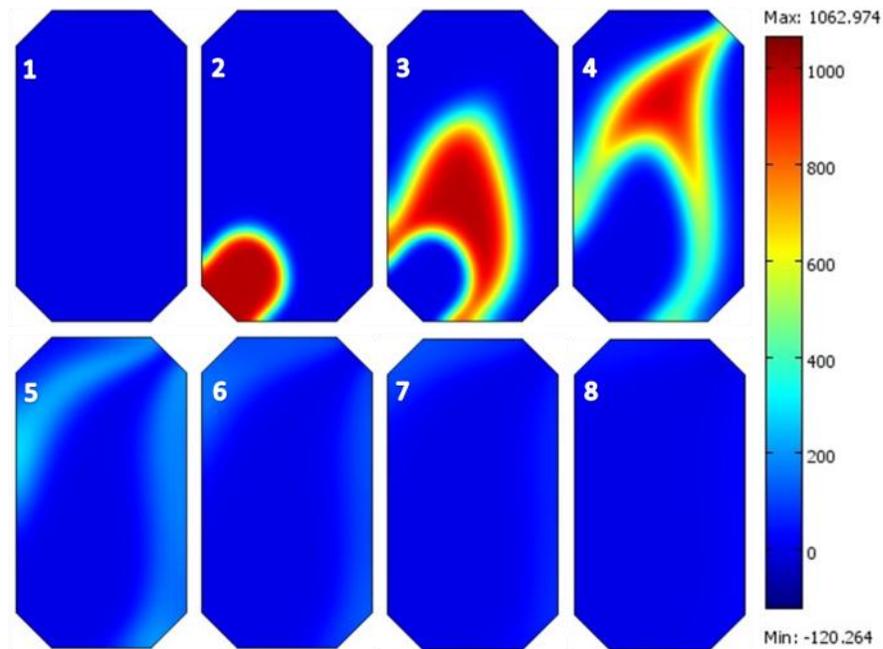


Figura 3.31 – Secuencia de la concentración (mol/m<sup>3</sup>) con respecto al tiempo (s). 1 t=0s, 2 t=0.2s, 3 t=0.7s, 4 t=1.1s, 5 t=2.1s, 6 t=3.3s, 7 t=4.5s, 8 t=6.5s. Modelo de flujo Brinkman.

En la figura 3.30 se presenta la secuencia de imágenes obtenidas de la simulación usando el modelo de flujo turbulencia  $\kappa$ - $\epsilon$  y al compararlas con las imágenes del inciso

“b” de la figura 3.27 se observa una gran similitud de los perfiles del trazador al viajar por el reactor.

En la figura 3.31 se presentan la secuencia de imágenes usando el modelo de flujo de Brinkman y del mismo modo que el caso anterior, al comparar las imágenes con las presentadas en el inciso “b” de la figura 3.28, observamos un comportamiento idéntico.

Después de comparar cualitativamente los resultados de la simulación de la dinámica de fluidos con los datos de la visualización del flujo, se decidió comparar los tiempos de residencia experimentales contra los obtenidos por la simulación computacional, de esta manera se logrará evaluar cualitativamente el modelo propuesto.

Se obtuvieron los transitorios de tiempo de las simulaciones para la concentración del trazador contra el tiempo y se aplicó el mismo análisis de tiempos de residencia que fue aplicado en los resultados experimentales.

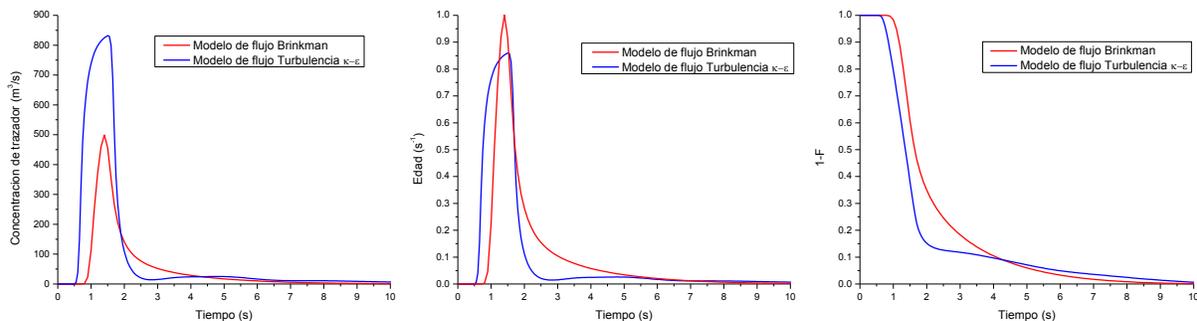


Figura 3.32 – Análisis de las curvas de C vs t, E vs t y 1-F vs t, para cada modelo de flujo.

Al analizar la grafica 1-F de los modelos de flujo perteneciente a la figura 3.32 y comparar estos resultados con el patrón de flujo de la figura 3.33 extraídos del Anexo B podemos decir el comportamiento general de los dos modelos de flujo son de un tanque agitado conectado en serie con un flujo pistón.

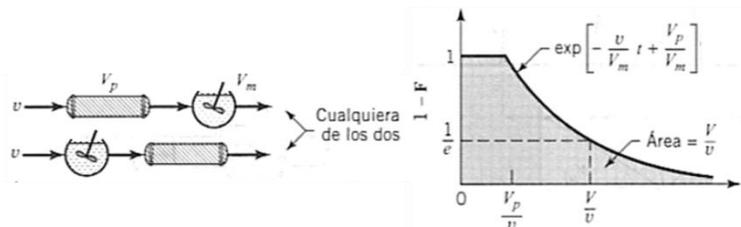


Figura 3.33 – Patrón de flujo para una configuración de tanque agitado conectado en serie con un flujo pistón. Publicado en *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Octave Levenspiel, pp. 286 [37].

Cabe mencionar que los tiempos de residencia obtenidos en la simulación computacional, determinan que el patrón de flujo del reactor con malla es cercano al flujo ideal tipo pistón, sin embargo no reproducen con exactitud los tiempos experimentales obtenidos para el trazador usado.

Al obtener un comportamiento de tanque agitado en las simulaciones nos indican que estos resultados no se encuentran muy desviados de la realidad. Para corroborar lo anterior fue necesario comparar los gráficos 1-F de las simulaciones contra los mismos gráficos de los resultados experimentales, pero para ello fue necesario normalizar el tiempo.

Al normalizar el tiempo y comparar los resultados experimentales con los resultados de las simulaciones podemos observar que en el caso del modelo de flujo de Turbulencia  $\kappa\text{-}\epsilon$  existen desviaciones, y es a partir del segundo periodo que obtenemos una semejanza en los resultados. En el modelo de flujo de Brinkman se observa claramente que los resultados empatan muy bien con los obtenidos experimentalmente, lo que significa que el modelo de flujo usado se ha empleado de una forma muy satisfactoria.

Con el resultado tan satisfactorio de la simulación del flujo a través de un medio poroso, se puede decir que se cuentan con las bases necesarias para analizar nuevos diseños utilizando el mismo patrón de flujo.

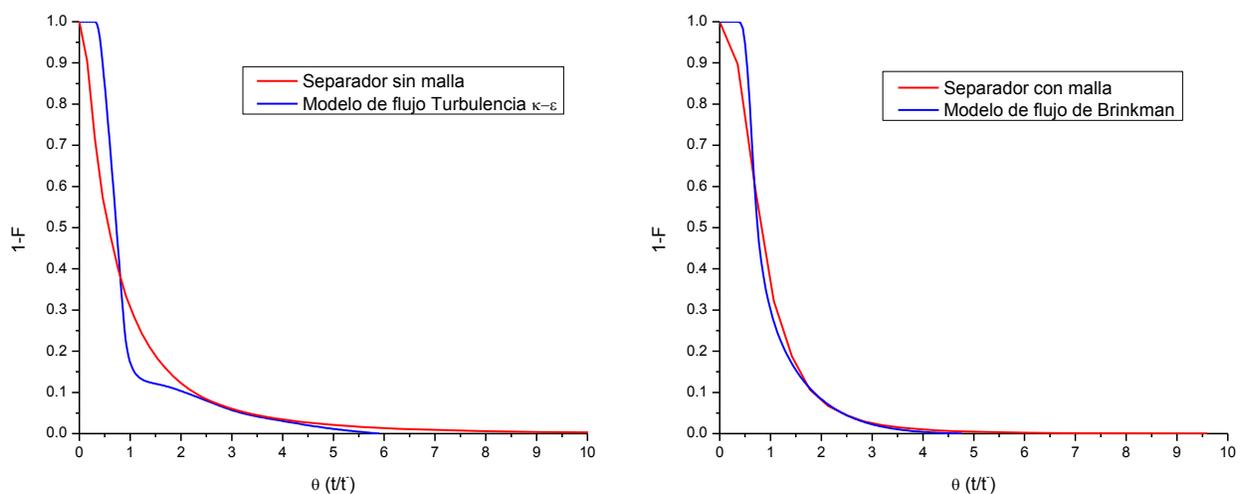


Figura 3.34 – Normalización del tiempo para los resultados obtenidos por simulación y experimentales.

### 3.8.3. Nuevos diseños.

Se propusieron 4 diseños nuevos para la sustitución del reactor de placas paralelas estudiado anteriormente. De los 4 diseños propuestos, 3 son una evolución consecutiva del diseño de placas paralelas acercándose mucho al reactor conocido como FM01; el último diseño propuesto corresponde a la disposición de dos tubos concéntricos donde el fluido viaja entre los dos tubos, esto supone un cambio radical de la geometría tradicional de placas paralelas. Los nuevos diseños tienen la misma área de electrodo que el reactor de placas paralelas y fueron estudiados con el modelo de flujo para medios porosos de Brinkman bajo las mismas condiciones, lo que significa que estamos suponiendo la presencia de una malla dentro del reactor.

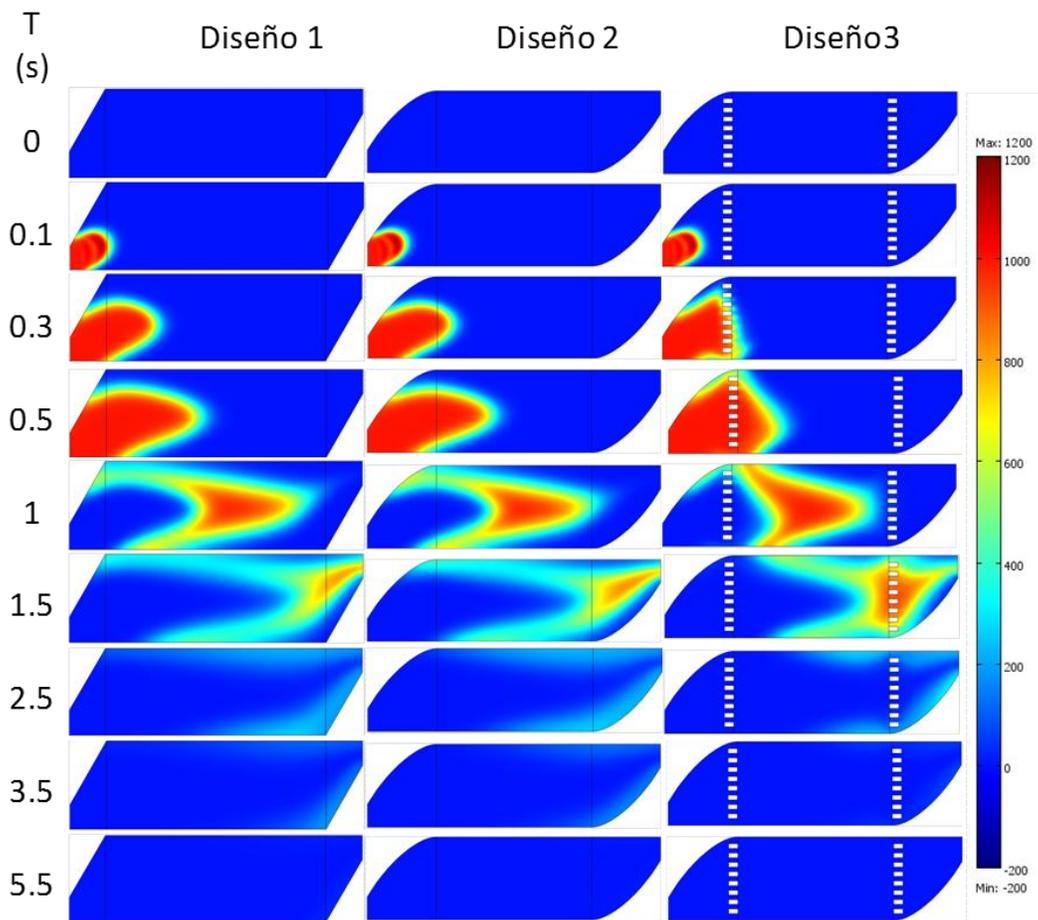


Figura 3.35 – Secuencia de la concentración (mol/m<sup>3</sup>) con respecto al tiempo para los nuevos diseños propuestos.

En la figura 3.35 se presentan las secuencias de imágenes de la simulación de la concentración de un trazador contra el tiempo en los 3 primeros diseños nuevos. El

diseño 1 es una modificación del reactor de placas paralelas con la intención de homogenizar la distribución de la concentración de las especies, el diseño 2 corresponde a la corrección de los bordes laterales curvándolos con la intención de mejorar la distribución y lograr así una mejora en el rendimiento, en el diseño 3 se colocaron deflectores de flujo para que el fluido se disperse a un mas dentro del reactor.

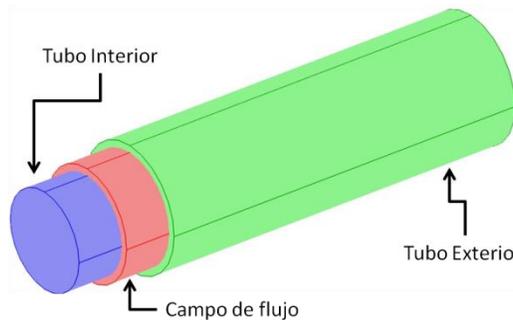


Figura 3.36 – Esquema del diseño de Tubos concéntricos.

Como ya se había mencionado el ultimo diseño propuesto es el diseño de tubos concéntricos, este diseño se basa en los equipos intercambiadores de calor, en donde el fluido viaja a través del espacio que existe entre dos tubos colocados uno dentro de otro (figura 3.36). Esta configuración permite una mejor distribución del fluido dentro del campo de flujo.

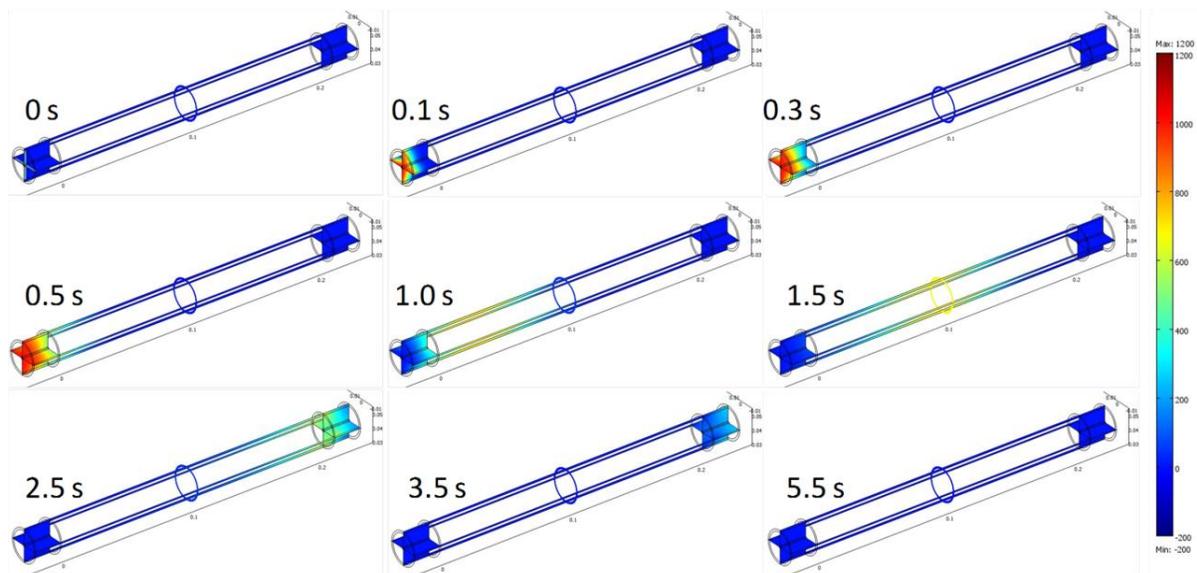


Figura 3.37 – Secuencia de la concentración ( $\text{mol/m}^3$ ) con respecto al tiempo para el diseño de tubos concéntricos.

Como se puede observar en la figura 3.37 la distribución de la concentración es más homogénea que el resto de los diseños propuestos y al observar el análisis de tiempos de residencia de las simulaciones para el reactor de placas paralelas y los 4 diseños propuestos presentado en la figura 3.38 concluimos que el mejor diseño propuesto es el de tubos concéntricos.

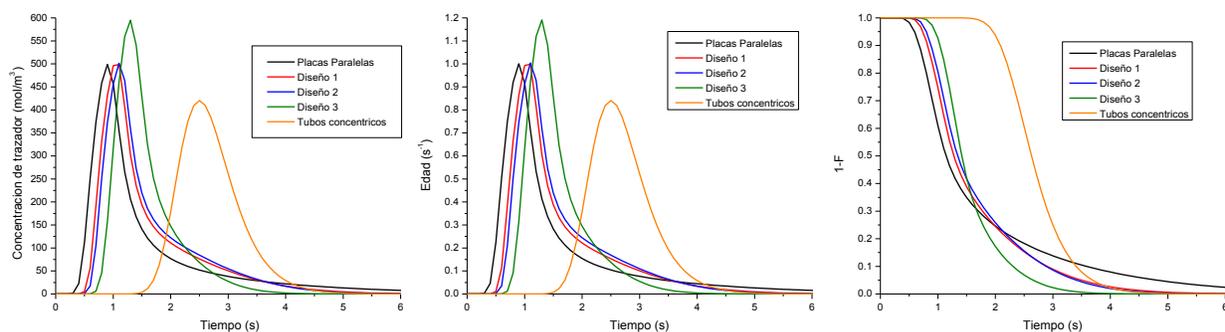


Figura 3.38 – Análisis de las curvas de C vs t, E vs t y 1-F vs t, para los diseños propuestos.

En el análisis de tiempos de residencia para los diseños nuevos podemos observar el rendimiento de los diseños 1, 2 y 3 y concluir que son muy semejantes al reactor de placas paralelas, lo que significa que no hubo una mejor notable en la distribución del fluido. En el diseño de tubos concéntricos se obtiene una mejora mucho más marcada que el resto de diseño, ya que el comportamiento de este diseño es muy cercano al comportamiento de un flujo pistón, patrón de flujo que generalmente es deseado en este tipo de reactores.

### 3.9. Conclusiones preliminares

La medición de los tiempos de residencia es una técnica muy útil para la predicción y comparación de la conformación del fluido dentro de un reactor. Al conocer el patrón de flujo que presenta el reactor de interés, podemos conocer sus ventajas y desventajas de ello y poder hacer modificaciones al diseño para mejorar el rendimiento. Cuando utilizamos la visualización de flujo de una forma detallada podemos obtener información muy valiosa que nos puede ayudar aun más a entender que es lo que sucede dentro del sistema. Cuando unimos las dos técnicas anteriores no solo obtenemos información

valiosa de la conformación del fluido dentro del reactor, sino que además podemos mejorar nuevos diseños.

Con las dos técnicas experimentales logramos entender ampliamente el comportamiento hidrodinámico del reactor de placas paralelas. Este entendimiento nos llevo a la conclusión de que el separador con malla, que comúnmente es nombrado como promotor de turbulencia, no genera turbulencia; lo que realmente hace el separador con malla es distribuir de una manera mucho más eficiente el fluido dentro del campo de flujo.

La mejora de la distribución del flujo usando el separador con malla se debe principalmente a un efecto que se genera cuando un fluido viaja a través de una malla, llamado flujo en medio poroso; este efecto generalmente visto en reactores de lecho empacado, filtros, intercambiadores de calor, etc. no es muy apreciado en reactores electroquímicos, este cambio de paradigma nos ayudo a diseñar nuevas geometrías de reactores para así mejorar aun más el rendimiento.

El hecho de diseñar, construir y probar prototipos consume muchos recursos y tiempo, es por ello que se recurrimos al empleo de la simulación de la dinámica de fluidos para probar los nuevos diseños. Con la información obtenida por el análisis de los tiempos de residencia y la visualización del flujo, se lograron muy buenos resultados al simular las condiciones de operación del reactor de placas paralelas y con todo esto fue posible proponer y estudiar 4 diseños nuevos de los cuales obtuvimos uno que mejoraba mucho la hidrodinámica del reactor de placas paralelas.

### **Referencias**

1. Carl Wagner; "The Scope of Electrochemical Engineering" in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering"; P. Delahaye, C. W. Tobias, editors; Interscience Publisher, New York, London, Sydney, 1962; Vol. 2 p. 1.
2. Hartmut Wendt, Gerhard Kreysa; Electrochemical engineering: science and technology in chemical and other industries; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999; p. 1.

3. I. Moussallem, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek; *J Appl Electrochem* (2008) 38:1177–1194
4. Chlorine Industry Review 2009-2010; Euro Chlor 2010.
5. La industria química en México 2010 Serie estadísticas sectoriales; Instituto Nacional de Estadística y Geografía; México, INEGI 2011.
6. O'Brien TF., Bommaraju TV., Hine F; *Handbook of chloralkali technology*; Springer, New York, 2005.
7. Leonard W. Casson, James W. Bess Jr.; *Conversion to on-site sodium hypochlorite generation: water and wastewater applications*; Lewis Publishers, 2003; p. 9.
8. Frank Walsh; *Un primer curso de ingeniería electroquímica*; Editorial Club Universitario, 2000; p 276.
9. José Luis Rodríguez Valdelamar, "Control para un sistema de generación de hipoclorito de sodio con base en energía solar", Instituto Tecnológico de Querétaro, Agosto 2007.
10. Allen J. Bard, Larry R., *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2001 p. 29.
11. John O'M. Bockris, Amulya K. N. Reddy; *Modern Electrochemistry Second Edition Ionics*, Kluwer Academic Publishers, 2002 p. 274.
12. L. Durlofsky y J. F. Brady; *Analysis of the Brinkman equation as a model for flow in porous media*; *Phys. Fluids* 30 (11), November 1987.
13. G. Belfort, G.A. Guter, *An experimental study of electro dialysis hydrodynamics*, *Desalination* 10 (1972) 221–262.
14. Y. Winograd, A. Solan, M. Toren, *Mass transfer in narrow channels in the presence of turbulence promoters*, *Desalination* 13 (1973) 171 –186.
15. I.S. Kang, H.N. Chang, *The effect of turbulence promoters on mass transfer numerical analysis and flow visualization*, *Int. J. Heat Mass Transfer* 25 (1982) 1167–1181.
16. O. Kuroda, S. Takahashi, M. Nomura, *Characteristics of flow and mass transfer rate in an electro dialyzer compartment including spacer*, *Desalination* 46 (1983) 225–232.

17. C.C. Zimmerer, V. Kottke, Effects of spacer geometry on pressure drop, mass transfer, mixing behavior, and residence time distribution, *Desalination* 104 (1996) 129–134.
18. Sandeep K. Karode, Ashwani Kumar, Flow visualization through spacer filled channels by computational fluid dynamics, *Journal of Membrane Science* 193 (2001) 69–84.
19. Z. Cao, D.E. Wiley, A.G. Fane, CFD simulations of net-type turbulence promoters in a narrow channel, *Journal of Membrane Science* 185 (2001) 157–176.
20. Jens Lipnizki, Gunnar Jonsson, Flow dynamics and concentration polarization in spacer-filled channels, *Desalination* 146 (2002) 213–217.
21. Victor Geraldés, Viriato Semião, Maria Norberta de Pinho, Flow management in nanofiltration spiral wound modules with ladder-type spacers *Journal of Membrane Science* 203 (2002) 87–102.
22. F. Li, W. Meindersma, A.B. de Haan, T. Reith, Optimization of commercial net spacers in spiral wound membrane modules, *Journal of Membrane Science* 208 (2002) 289–302.
23. C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, Numerical simulation of the flow in a plane-channel containing a periodic array of cylindrical turbulence promoters, *Journal of Membrane Science* 231 (2004) 81–90.
24. V.V. Ranadea, A. Kumarb, Comparison of flow structures in spacer-filled flat and annular channels, *Desalination* 191 (2006) 236–244.
25. Arun Subramani a, Suhan Kimb, Eric M.V. Hoek, Pressure, flow, and concentration profiles in open and spacer-filled membrane channels, *Journal of Membrane Science* 277 (2006) 7–17.
26. C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, Direct numerical simulation of flow in spacer-filled channels: Effect of spacer geometrical characteristics, *Journal of Membrane Science* 291 (2007) 53–69.
27. M. Shakaib, S.M.F. Hasani ., M. Mahmood, Study on the effects of spacer geometry in membrane feed channels using three-dimensional computational flow modeling, *Journal of Membrane Science* 297 (2007) 74.

28. J.L.C. Santos, V. Geraldes, S. Velizarov, J.G. Crespo, Investigation of flow patterns and mass transfer in membrane module channels filled with flow-aligned spacers using computational fluid dynamics (CFD), *Journal of Membrane Science* 305 (2007) 103–117.
29. G.A. Fimbres-Weihs, D.E. Wiley, Numerical study of mass transfer in three-dimensional spacer-filled narrow channels with steady flow *Journal of Membrane Science* 306 (2007) 228–243.
30. Yu-Ling Li, Kuo-Lun Tung, CFD simulation of fluid flow through spacer-filled membrane module: selecting suitable cell types for periodic boundary conditions *Desalination* 233 (2008) 351–358.
31. Yu-Ling Li, Kuo-Lun Tung The effect of curvature of a spacer-filled channel on fluid flow in spiral-wound membrane modules *Journal of Membrane Science* 319 (2008) 286–297.
32. M. Kostoglou, A. J. Karabelas, Mathematical Analysis of Fluid Flow and Mass Transfer in a Cross Flow Tubular Membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 5885–5893.
33. C.P. Koutsoua,b, S.G. Yiantsiosa,b, A.J. Karabelas, A numerical and experimental study of mass transfer in spacer-filled channels: Effects of spacer geometrical characteristics and Schmidt number, *Journal of Membrane Science* 326 (2009) 234–251.
34. Yu-Ling Li, Kuo-Lun Tung\*, Ming-Yang Lu, Shih-Hui Huang, Mitigating the curvature effect of the spacer-filled channel in a spiral-wound membrane module, *Journal of Membrane Science* 329 (2009) 106–118.
35. Yu-Ling Li, Po-Ju Lin, Kuo-Lun Tung, CFD analysis of fluid flow through a spacer-filled disk-type membrane module, *Desalination* 283 (2011) 140–147.
36. Yu-Ling Li, Kuo-Lun Tung, Yu-Shao Chen, Kuo-Jen Hwang, CFD analysis of the initial stages of particle deposition in spiral-wound membrane modules, *Desalination* 287 (2012) 200–208.
37. Octave Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Limusa Wiley, 3er Ed. 2004, pag 257.

38.K. Argüelles Díaz, J. L. Parrondo Gayo, J. Fernández Oro; Prácticas de Mecánica de Fluidos; Universidad de Oviedo, 2005 p. 47.

## Parte 4

---

# Conclusiones y Perspectivas

*La ciencia es la progresiva aproximación del hombre al mundo real.*

Max Planck

### **Índice**

|       |                                       |    |
|-------|---------------------------------------|----|
| 4.1   | Conclusiones.....                     | 89 |
| 4.1.1 | <i>Pilas de combustible.....</i>      | 89 |
| 4.1.2 | <i>Reactores electroquímicos.....</i> | 90 |
| 4.2   | Perspectivas.....                     | 92 |

## **4.1. Conclusiones**

Los energéticos y sobre todo la economía mundial dependen principalmente de los combustibles no renovables, actualmente todavía no es problema pero en un futuro no muy lejano podría traer consecuencias muy grandes. Hoy en día todos los países industrializados y la mayoría que están en vías de desarrollo hacen investigaciones importantes en la búsqueda de nuevas fuentes de energía.

Las pilas de combustible, como se ha mencionado ya en esta tesis, son una confiable fuente de energía que además no contamina. La gran desventaja de la pila de combustible a una escala mundial es el abastecimiento de su principal combustible, el hidrogeno, ya que su fabricación y distribución todavía se encuentra en desarrollo. Esta situación abre dos puertas a la investigación sobre los energéticos, la primera es una mayor eficiencia de las pilas de combustible, la segunda es una mayor eficiencia en la producción del combustible. Este trabajo de tesis se centra en abarcar una parte de ambas situaciones enfocándonos en la optimización de los campos de flujo para ambos sistemas con el objeto de obtener mejores rendimientos.

### **4.1.1. Pilas de combustible.**

No sólo se estudiaron los fenómenos de transporte que afectan principalmente el rendimiento de una pila de combustible, sino que además se desarrollo la metodología para el estudio de diferentes topologías de campo de flujo con el fin principal de obtener una respuesta rápida (ahorro de tiempo y recursos) que nos ayude a elegir entre que diseños pueden ser los más óptimos para su fabricación.

Los objetivos de la tesis respecto a las pilas de combustible se centraron en la determinación de los fenómenos de transporte involucrados, el estudio de estos fenómenos mediante la simulación de la dinámica de fluidos, y por último el análisis y propuestas de nuevas topologías de campo de flujo; lo que consideramos se cumplió satisfactoriamente. Los fenómenos seleccionados se agrupan en el movimiento de los gases en los canales y en el difusor de gas, así como el transporte de masa de las especies reactivas en los canales y en el difusor, y las reacciones electroquímicas involucradas. Aunque esta selección pueda parecer limitada nos da la suficiente información del rendimiento de una pila de combustible para poder comparar diferentes topologías y sobre todo podemos proponer y optimizar nuevas topologías con el

considerable ahorro de tiempo y recursos, lo que se demostró cuando comparamos los resultados experimentales con los obtenidos por simulación.

Como resultado final queda explícito el hecho de que una topología en donde los fluidos puedan ser alimentados en diversos puntos y re-direccionados a lo largo del campo de flujo tiene un mejor comportamiento de aquellas topologías que no lo logran, aunque hayan sido diseñadas para ello, como es el caso de los canales paralelos cuando se vio superado por el diseño de criss-cross.

#### **4.1.2. Reactores electroquímicos.**

Con el fin de complementar el desarrollo de la tecnología de pilas de combustible, y con la experiencia obtenida en el estudio de los fenómenos de transporte, se analizaron dos de los reactores de hipoclorito de sodio que se desarrollaron en el CIDETEQ; ya que como se menciona anteriormente el subproducto de estos reactores es el hidrógeno, principal combustible de las pilas de combustible.

Al igual que en el caso anterior, los objetivos de la tesis respecto a los reactores electroquímicos se centraron en la determinación de los fenómenos de transporte involucrados, el estudio de estos fenómenos mediante la simulación de la dinámica de fluidos, y por último el análisis y propuestas de nuevas topologías de campo de flujo; pero para este caso y con la disponibilidad de dos reactores construidos en CIDETEQ también se analizó experimentalmente la conformación de los fluidos para poder tener una retroalimentación sobre los fenómenos de transporte empleados.

La hidrodinámica afecta el rendimiento de cualquier reactor electroquímico, es por ello que es muy importante conocer lo más preciso posible como se desplazan los fluidos dentro de un campo de flujo, con esta información podemos corregir o diseñar nuevos reactores para obtener la mayor eficiencia posible. Para lograr esto aplicamos las técnicas de la medición de tiempos de residencia y la visualización del flujo.

En el reactor cilíndrico se aplicó únicamente el análisis de los tiempos de residencia, con lo que obtuvimos cierta información para poder estudiar mediante la simulación CFD la conformación del fluido dentro del reactor, así como la distribución de una especie trazadora con respecto al tiempo. Con la información obtenida por ambas técnicas podemos concluir que para reactores electroquímicos los grandes

volúmenes de reacción son muy ineficientes ya que la generación de zonas muertas, así como las recirculaciones son muy favorecidas en grandes volúmenes.

Para el reactor de placas paralelas se aplicaron las dos técnicas mencionadas, obteniendo información muy valiosa de cómo se desplaza el fluido dentro de este reactor, ya que se logró observar como uno de los elementos que conforman al reactor (comúnmente llamado promotor de turbulencia) afecta la distribución del fluido de una forma muy diferente a lo que se pensaba, cambiando el paradigma de cómo se desplazaba el fluido dentro de este reactor.

Se concluye que los separadores llamados comúnmente promotores de turbulencia no generan turbulencia en sentido estricto, por lo que proponemos que se nombren simplemente como separadores con malla. La efectiva función de estos separadores con malla es aumentar la distribución del fluido y evitar recirculaciones. En este trabajo se postula que la malla dentro del reactor es un medio poroso que permite al fluido moverse por todo el campo de flujo. El medio poroso ofrece una mejor distribución del fluido dentro del campo de flujo como se comprueba en los estudios de pilas de combustible y en este estudio de separadores de malla. Se considera que la simulación del flujo laminar en medio poroso obtenida es una representación muy fiel de los sistemas. Con esta información se logró diseñar nuevas geometrías de campo de flujo para el reactor electroquímico.

Se probaron diversos diseños pero el más prometedor fue el diseño basado en los intercambiadores de calor, que nosotros denominamos reactor de tubos concéntricos. Dicho reactor presenta en las simulaciones un desempeño mayor al eliminar por completo zonas de baja velocidad y las recirculaciones.

Un comentario final se añade para terminar la descripción; la medición de los tiempos de residencia puede considerarse como una técnica antigua superada ante las nuevas herramientas de computo actuales, sin embargo este estudio demuestra que estas técnicas se complementan adecuadamente para entender la hidrodinámica de los sistemas estudiados. También es necesario mencionar que para los reactores electroquímicos generalmente son más eficientes con volúmenes pequeños, y consideramos que es mejor construir celdas unitarias pequeñas y conectadas en serie

a construir celdas de grandes volúmenes que a la larga traerán muchos problemas de diseño.

## **4.2. Perspectivas**

La integración de sistemas es la principalmente meta cuando se desarrolla tecnología, ya que la tecnología nueva siempre dependerá de la tecnología existente. Lo que significa que la perspectiva a largo plazo de este trabajo de tesis es el construir un dispositivo que pueda integrar un reactor que fabrica hipoclorito de sodio y ser alimentado eléctricamente con pilas de combustible usando el hidrogeno que el reactor produzca, de tal modo que la eficiencia energética se vea disminuida lo suficiente como para que el equipo únicamente dependa de fuentes alternas de energía, como el viento o el sol.

Para poder cumplir lo anterior primero es necesario construir las pilas de combustible y el reactor electroquímico con los nuevos diseños planteados en esta tesis y así poder también corroborar de forma experimental la información planteada en este documento. Con la información obtenida experimentalmente de los prototipos construidos no solamente podríamos corroborar los resultados obtenidos por simulación, sino que además podríamos desarrollar modelos de estudio más complejos con el fin de obtener aproximaciones numéricas más cercanas a la realidad.

Con todo esto desde el punto de vista tecnológico podríamos tener equipos muy eficientes para la fabricación de productos, con un valor agregado, completamente independientes de la red eléctrica. Y desde el punto de vista científico se obtendrían bases para el desarrollo de modelos matemáticos que puedan complementar a los existentes con el fin de que en futuros estudios se obtengas resultados más cercanos a la realidad.

## Anexo A

---

### Documentos Publicados

- **Fluid Dynamics Study to Compare Two Different Flow-Field Geometries; ECS Transactions, 29 (1) 195-204 (2010).**
- **Stainless Steel Bipolar Plates.- Double-Channel Serpentine Flow Field Design; ECS Transactions, 30 (1) 41-51 (2011).**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**