



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

MODELO MATEMÁTICO DE UNA PILA DE VANADIO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

JOSÉ DE JESÚS RAMÍREZ RUIZ

MÉXICO, D.F.

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Bernardo Hernández Morales**

VOCAL: **Profesor: Alberto Ingalls Cruz**

SECRETARIO: **Profesor: José Antonio Barrera Godínez**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Juan Manuel de la Rosa Canales**

2° SUPLENTE: **Profesor: Oscar Jesús Rendón Gómez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**FACULTAD DE QUÍMICA EDIFICIO D, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA.
CIUDAD UNIVERSITARIA MÉXICO D.F.**

ASESOR DEL TEMA:

José Antonio Barrera Godínez

SUSTENTANTE:

José de Jesús Ramírez Ruiz

Dedicatoria

A mi madre Alida Ruiz Alvarado quien siempre está a mi lado y confía en mí.

Agradecimientos:

Agradezco infinitamente a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por haberme dado la oportunidad de formarme profesionalmente y cambiar mi vida.

A mi familia Alida Ruiz, Efraín Ramírez, Germaín y Aldert Arturo por estar siempre conmigo.

Al Dr. José Antonio Barrera Godínez por confiar en mí, proponerme un trabajo de tesis y asesorarme.

A todos mis amigos y colegas de la carrera de Ingeniería Química Metalúrgica.

A los amigos de la vida.

Índice general

Introducción	1
Objetivos	3
1. Antecedentes	4
1.1. El almacenamiento de energía	4
1.1.1. Sistemas de almacenamiento electroquímicos	4
1.2. Las baterías de flujo-redox de vanadio	4
1.3. Características de la batería redox de vanadio	5
1.4. Ventajas de la batería redox de vanadio	6
1.5. Componentes de la batería redox de vanadio	7
1.5.1. Membrana	7
1.5.2. Electrodo	8
1.5.3. Electrolito	8
1.6. Principio de operación de la batería redox de vanadio	9
1.7. La química redox	9
1.8. Ecuaciones químicas de la pila de vanadio	10
1.9. Ecuaciones iónicas de la pila de vanadio	11
1.10. Electroquímica de la batería redox de vanadio	13
1.10.1. Estado de carga (SC) y ecuación de Nernst	13
1.10.2. Sobrepotencial, pérdidas óhmicas y iónicas	14
1.10.3. Ecuación de Butler-Volmer	14
1.10.4. Aplicación directa a la batería redox de vanadio	14
1.11. Reacciones y condiciones de la batería	15
1.12. Mecanismos de transporte en una celda electrolítica	16
1.12.1. Migración	16
1.12.2. Difusión	17
1.12.3. Convección	17
2. Modelado matemático	18
2.1. Descripción de la batería redox de vanadio	18
2.2. Sistema a modelar	20
2.3. Análisis del proceso a modelar	20
2.3.1. Dinámica de fluidos	21
2.3.2. Transporte de energía	22
2.3.3. Transporte de masa	23

2.3.4.	Transporte de carga	24
2.4.	Suposiciones, simplificaciones y consideraciones	25
2.5.	Modelo a resolver	27
2.5.1.	Sistema a modelar	28
2.5.2.	Reacciones durante la descarga	28
2.5.3.	Balances de materia	29
2.5.4.	Balance de VO^{2+}	30
2.5.5.	Ecuaciones de balance a resolver	31
2.6.	Solución del modelo	32
2.6.1.	Método de solución	32
2.7.	Implementación del método numérico	33
2.7.1.	Datos de entrada	33
2.7.2.	Salida de datos del programa	33
2.8.	Verificación	34
2.8.1.	Conservación de vanadio	34
2.8.2.	Conservación de hidrógeno	35
2.9.	Aplicación del modelo	35
2.9.1.	Concentraciones durante la descarga	35
2.9.2.	Efecto de la relación volumen del tanque a flujo de electrolito sobre la corriente eléctrica	35
2.9.3.	Efecto de las constantes cinéticas sobre la corriente eléctrica	35
3.	Resultados y análisis de resultados	36
3.1.	Consistencia del modelo	36
3.1.1.	Conservación del vanadio	37
3.1.2.	Concentración de hidronio	38
3.1.3.	Flujo de hidronio hacia el catolito	39
3.1.4.	Densidad de corriente eléctrica durante la descarga	40
3.2.	Cambios de concentración durante la descarga	41
3.2.1.	Concentraciones en el catolito	41
3.2.2.	Concentraciones en el anolito	42
3.2.3.	Efecto de las constantes de rapidez	43
3.2.4.	Efecto de la acidez en el catolito	44
3.2.5.	Efecto del volumen del tanque sobre las curvas de concentración de VO^{2+} y VO_2^+	45
3.2.6.	Efecto del volumen del tanque sobre el voltaje de descarga	46
3.2.7.	Efecto del flujo en las celdas sobre el voltaje de celda	47
	Apéndices	52
	A. Código del programa para balances iónicos	52
	B. Código del programa para balances moleculares	60

Índice de figuras

1.1. Esquema general de una batería redox o pila de vanadio en donde se muestran los pares redox de cada media celda.	6
1.2. Esquema general de una batería de flujo redox en donde se muestran las dos medias celdas con sus respectivas especies de vanadio, separadas por una membrana de intercambio iónico, así como a sus respectivos tanques de almacenamiento. Imagen tomada de la galería de Pacific Northwest National Laboratory.	9
1.3. Esquema general de las dos medias celdas en donde se muestran los pares oxidoreducción y la dirección del flujo de electrones durante la carga y descarga [3]. . .	11
1.4. Ilustración de las reacciones iónicas durante el proceso de carga en la pila de vanadio [3].	13
1.5. Curvas de polarización y cinética para los pares redox [30].	15
2.1. Fotografías de la pila de vanadio, en donde se muestra un arreglo de celdas a nivel laboratorio.	18
2.2. Esquema simplificado de la celda mostrando el anolito, el catolito y sus tanques de almacenamiento.	19
2.3. Celda considerada para el desarrollo del modelo matemático	20
2.4. Concepto de la media celda en el desarrollo del modelo matemático	21
2.5. Esquema de las semiceldas durante la descarga para obtener los balances de las especies presentes tanto en las medias celdas como en los tanques de almacenamiento.	29
3.1. Cantidad de vanadio total presente en el catolito en función del tiempo durante la descarga.	37
3.2. Cantidad de vanadio total presente en el anolito en función del tiempo durante la descarga.	37
3.3. Concentración de hidronio con respecto al tiempo en el catolito y en el anolito. . .	38
3.4. Flujo de hidronio a través de la membrana en función del tiempo.	39
3.5. Densidades de corriente anódica (i_a) y catódica (i_c) en función del tiempo durante la descarga.	40
3.6. Concentración de VO^{2+} , VO_2^+ y H^+ en el catolito en función del tiempo.	41
3.7. Concentración de V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} y el ion H^+ en el anolito en función del tiempo.	42
3.8. Efecto de las constantes de rapidez sobre las concentraciones de VO^{2+} y VO_2^+ en el catolito durante la descarga en función del tiempo.	43
3.9. Efecto de la concentración de hidronio en la concentración de la especie VO^{2+} durante la descarga.	44
3.10. Efecto de la concentración de hidronio sobre el voltaje de descarga.	45

3.11. Efecto del volumen de los tanques sobre las concentraciones de las especies VO^{2+} y VO_2^+ en función del tiempo.	46
3.12. Efecto del volumen del tanque de catolito y anolito sobre el voltaje de celda en función del estado de carga.	47
3.13. Efecto de los flujos sobre el voltaje de celda en función del estado de carga. . . .	48

Índice de tablas

1.1. Diferentes especies de vanadio, sus sales correspondientes, el estado de la batería y el electrolito en el que están disueltos.	12
2.1. Especies disueltas en el catolito	26
2.2. Especies disueltas en el anolito	27
2.3. Notación utilizada para el balance de las especies en celdas y tanques.	30
2.4. Concentración, volumen y variables iniciales para verificar la conservación del vanadio durante la descarga.	34
3.1. Condiciones y parámetros para la simulación de la descarga de la pila.	36

Introducción

La energía en nuestro planeta tiene una gran importancia. Actualmente nos ocupamos de ella debido al crecimiento de la población y a sus necesidades energéticas las cuales siguen en crecimiento. Para el año 2030 se espera un incremento en la necesidad energética mundial de un 25 %, del cual el 60 % aun será producto del petróleo y del gas [1]. Por otra parte, la liberalización y la desregulación del sector eléctrico es ya un hecho en algunos países del mundo y México no será la excepción. Estos cambios tanto globales, especialmente en el sector energético traerán consigo nuevas estructuras y nuevos desafíos entre las cuales se puede citar que: Las centrales de generación eléctrica más importantes contarán con una generación mejor distribuida y para lograrlo será necesaria una mejor tecnología en el manejo (transmisión y distribución) de la electricidad. Esta realidad exige la aplicación de operadores de redes que gestionen de manera activa la red completa (generación y su distribución) a partir de una pieza clave: los sistemas de almacenamiento de la energía [2,3].

El cambio climático es evidente y se hacen esfuerzos para limitar el calentamiento global a través de la integración de la comunidad hacia un futuro sustentable. Las energías renovables tienen aquí su mayor importancia, sin embargo, los aerogeneradores o paneles fotovoltaicos piezas claves en la energía renovable; presentan un gran defecto en la provisión de energía debido a la variabilidad de la velocidad del viento o a la intensidad de la radiación solar [3].

En general, la energía que se produce actualmente tiene que ser utilizada al mismo tiempo que se genera. La oferta y la demanda no están correlacionadas en el tiempo por lo que existen horarios de consumo pico, los cuales hacen que los cambios en la demanda sean difíciles de resolver. La consecuencia de lo anterior es la presencia de cortes en el suministro de la energía, los cuales se mitigarían si se contara con plantas generadoras que se pudieran encender en horas pico o con sistemas de almacenamiento de energía que permitan suministrar su energía durante las horas de mayor demanda.

Además, por ejemplo, en la Cd. de México existen interrupciones frecuentes y prolongadas en el fluido eléctrico, las cuales causan pérdidas a empresarios e industriales y dañan equipos eléctricos. México tiene una de las mejores condiciones naturales a nivel mundial para la generación de la energía eólica (velocidad de viento de 8.5 m/s y con un potencial 8800 MW) pero, debido a la variación del clima, esta energía solo se podría aprovechar si se almacenara [4,5]. Por lo tanto, es indudable la importancia tanto actual como futura de los sistemas de almacenamiento para la mejora de la calidad, confiabilidad y distribución de la energía eléctrica tanto en México como en el mundo.

En México existen plantas termoeléctricas que generan energía eléctrica mediante el consumo de combustibles. El consumo anual de dichos combustibles (compuestos) está distribuido de la siguiente manera. Combustóleos: 9.7 millones de metros cúbicos (162 mil barriles diarios), carbón: 13.68 millones de toneladas (37 479 toneladas diarias), uranio: 27.7 toneladas equivalentes de

uranio enriquecido, gas natural 10 490 millones de metros cúbicos, diesel 406 mil metros cúbicos [6]. El combustóleo es un producto residual de la refinación del petróleo y su calidad depende de la calidad del crudo del que provenga. En México el combustóleo generalmente contiene 200 ppm de cenizas vanadíferas y éstas se acumulan como depósitos sólidos dentro de las calderas que suelen contener de 25 % hasta 50 % de pentóxido de vanadio. Estas escorias se procesan industrialmente en los países desarrollados para recuperar el vanadio y producir sus compuestos y ferrovandio. En México se producen aproximadamente 10 387 ton/año de escorias vanadíferas en sólo una de las termoeléctricas, siendo además estas escorias tóxicas con reportes hasta de 4 185 ppm de cenizas de vanadio [7, 8]. El destino de las escorias vanadíferas mexicanas es incierto porque no se procesan en México y cada termoeléctrica gestiona sus desechos de distintas maneras. En resumen, las escorias vanadíferas provocan un problema ambiental en México el cual debe de ser resuelto.

Todas estas problemáticas de suma importancia para México pueden resolverse de contar con un sistema de generación y almacenamiento de energía que permita una mejor gestión de la oferta y la demanda de la energía eléctrica, que provea una energía de calidad, que permita la integración y una mejor explotación de las energías renovables, que permita utilizar los residuos de las hidroeléctricas, que aproveche los residuos del petróleo y de las industrias metalúrgicas con el fin de generar y almacenar energía tanto de pequeña como a gran escala.

La propuesta que incipientemente se presenta en este trabajo es utilizar la pila redox de vanadio para resolver esta problemática que enfrenta la industria eléctrica mexicana. La batería redox de vanadio o pila de vanadio se adapta a la nueva estructura de la desregulación de la energía, utiliza los desechos de las hidroeléctricas para su funcionamiento, explota la gestión de la oferta y la demanda de la nueva energía eólica en México, presenta continuidad, seguridad y confiabilidad en el suministro eléctrico apegado a las normas de voltaje. Además, permite la disponibilidad de la energía eléctrica en cualquier momento considerando que la generación no necesariamente es simultánea a la demanda del usuario, ya que en ésta pila se puede almacenar en grandes cantidades y presenta un costo muy bajo con una particular simplicidad de operación.

En México este tipo de tecnología es nueva y su desarrollo necesitará de cierta experimentación para un óptimo funcionamiento. La experimentación con este tipo de sistemas es costoso y complicado. Por otra parte, la simulación de los procesos electroquímicos y de transporte es necesaria para un buen diseño y funcionamiento. Este trabajo de tesis involucra un modelo que simula el funcionamiento de la batería redox o pila de vanadio a partir de la predicción de los cambios de concentración y sus efectos sobre los parámetros importantes durante su funcionamiento. El modelo está desarrollado a partir de un análisis de procesos, basado en transporte de masa y electroquímica básica.

Objetivos

De acuerdo con la propuesta planteada en la introducción, los objetivos de esta tesis son:

1. Presentar un sistema para el almacenamiento de la energía eléctrica en México, capaz de aportar un beneficio en materia de suministro de energía de calidad, que integre la creciente energía renovable y disminuya los problemas ecológicos originados por las cenizas vanadíferas generadas en las centrales termoeléctricas del país.
2. Formular un primer modelo matemático de la batería redox de vanadio, capaz de simular el proceso de descarga mediante una percepción macroscópica.
3. Simular los cambios de concentración en la pila durante la descarga, el flujo de hidrógeno en la membrana, la densidad de corriente y el voltaje en función del tiempo de descarga y del estado de carga de la pila.
4. Identificar el efecto de los: parámetros cinéticos, flujos y volúmenes de la pila, durante su funcionamiento.

Capítulo 1

Antecedentes

Este capítulo presenta los conceptos básicos que describen el funcionamiento de la batería redox (pila de vanadio) e introduce algunas convenciones básicas de la electroquímica. Se presenta también una reseña de la batería redox y los fenómenos electroquímicos que ocurren en ella bajo condiciones normales de operación.

1.1. El almacenamiento de energía

La electricidad debe ser utilizada cada vez que se genera a diferencia de otras fuentes de energía comunes tales como el gas natural, el carbón o el petróleo. A lo largo de los años se han desarrollado muchas de las tecnologías para el almacenamiento de la energía; dichas tecnologías han sido divididas en tres categorías principales: sistemas de almacenamiento mecánico, sistemas de almacenamiento eléctrico y sistemas de almacenamiento electroquímico [3].

1.1.1. Sistemas de almacenamiento electroquímicos

Alessandro Volta, en 1800, inventó la primera pila eléctrica la cual fue llamada la pila voltaica. Desde entonces, las baterías han pasado de celdas primarias no recargables a celdas secundarias recargables. Las baterías son sistemas electroquímicos para el almacenamiento de la energía y se pueden presentar como dos dispositivos: pilas galvánicas y celdas de flujo. Actualmente existen varios dispositivos electroquímicos para el almacenamiento de la energía, entre los que se encuentran principalmente la batería ácida de plomo, las baterías de iones de litio y las baterías de flujo-redox.

1.2. Las baterías de flujo-redox de vanadio

Las baterías de flujo-redox se crearon con el propósito de desarrollar instalaciones para el almacenamiento de energía. Las baterías de flujo son una segunda categoría de sistemas electroquímico; son dispositivos con una gran capacidad y presentan un gran potencial en la integración de las nuevas redes inteligentes o redes con generación distribuida [3].

Las baterías redox almacenan energía y generan electricidad mediante una reacción redox (oxido-reducción). El uso de los pares redox de vanadio fue propuesto por primera vez por el Sr. Thaller en 1975. Posteriormente en 1978, Pissoort e investigadores de la NASA entre ellos

Pellegrini y Spaziante obtuvieron un mejor desarrollo [9, 13]. Sin embargo, la primera demostración exitosa y la primera incursión comercial de la batería redox de vanadio fue hecha por María Skyllas Kozacos y colegas de la Universidad de New South Wales en Australia, en el año de 1985 [14,15].

En la batería redox de vanadio se utiliza un sistema electroquímico donde las reacciones de óxido reducción involucran exclusivamente iones de vanadio y en donde las reacciones se llevan a cabo sobre electrodos inertes. El proceso de conversión de la energía se lleva a cabo en una celda electroquímica formada por tres componentes principales: (a) compuestos de vanadio disueltos en un electrolito ácido (ácido sulfúrico), (b) un electrodo inerte de grafito, el cual proporciona los sitios donde se lleven a cabo reacciones óxido reducción y (c) una membrana de intercambio iónico, la cual separa a los electrolitos y permite el transporte iónico [16].

Las baterías de flujo difieren de las baterías convencionales dado que: las reacciones se llevan a cabo entre dos electrolitos y no entre un electrolito y un electrodo. De hecho, no se presenta el fenómeno de electro-deposición o pérdida de sustancias electroactivas cuando la batería es sometida en repetidas ocasiones a ciclos de carga y descarga [3]. Los electrolitos se almacenan en tanques externos, éstos se hacen circular hacia las medias celdas de la pila.

Las baterías de flujo básicamente están compuestas por dos elementos claves: las celdas de transformación en donde la energía química se convierte en electricidad a partir de un proceso reversible y los tanques de los electrolitos o depósitos, en donde se almacena la energía. Los dos elementos se complementan con los sistemas de control y de circulación que hacen fluir al electrolito y controlan el estado de almacenamiento de energía [17]. La fig. 1.1 muestra las dos medias celdas, los dos tanques de almacenamiento, una membrana separadora y dos bombas de flujo. La simplicidad del diseño proviene de la implementación de solamente electrolitos de vanadio en ambas medias celdas.

Este sistema permite almacenar energía en dos soluciones, las cuales contienen diferentes pares redox. Los pares redox presentan potenciales electroquímicos suficientemente separados uno de otro para así proveer una fuerza electroquímica capaz de manejar las reacciones óxido reducción que rigen la carga y la descarga de la batería.

1.3. Características de la batería redox de vanadio

La batería redox de vanadio, se basa en el principio de la conversión de energía química en energía eléctrica y viceversa. El almacenamiento de la electricidad en pequeños o grandes paquetes, depende de la existencia de reacciones químicas que ocurran cuando se transfieren electrones de una especie química a otra. En este sistema, un factor determinante es la capacidad volumétrica, dado que a mayor capacidad volumétrica de los electrolitos, mayor capacidad de almacenamiento y descarga se tiene en la batería.

Debido a que se tiene únicamente la presencia de especies de vanadio en ambos electrolitos no se presentan pérdidas o bajas significativas en el rendimiento como en el caso de otras pilas recargables. Por la misma razón, no se presenta un deterioro en el material del electrodo cuando la batería se somete a varios ciclos de carga. La batería tiene los siguientes componentes; los electrodos de fieltro de carbono, el electrolito (solución de vanadio en ácido sulfúrico) y la membrana selectiva de intercambio iónico. La celda completa consiste en dos compartimientos (la media celda positiva y la media celda negativa) separados por una membrana, la cual previene el mezclado de los electrolitos. El sistema es análogo a un motor y a su tanque de combustible,

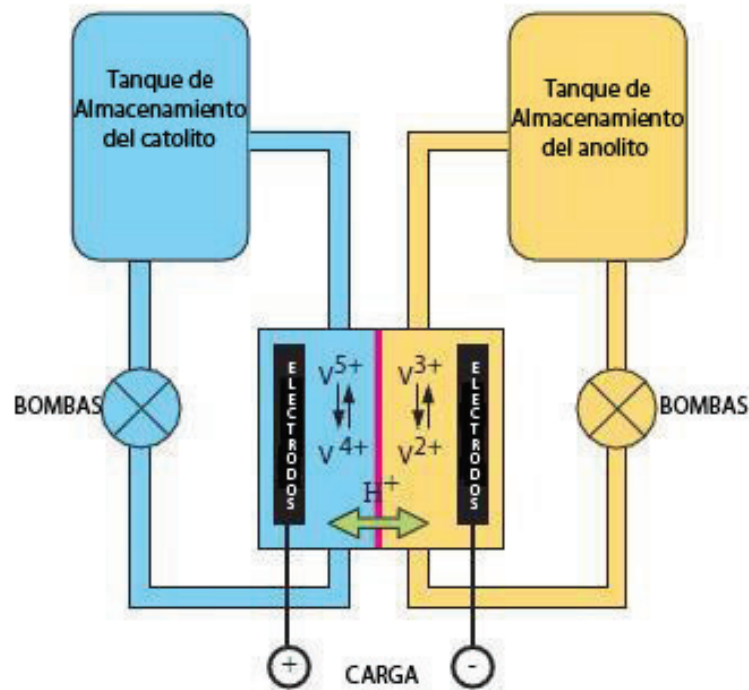


Figura 1.1: Esquema general de una batería redox o pila de vanadio en donde se muestran los pares redox de cada media celda.

así el sistema proporciona un diseño muy flexible debido a la separación de la fuente de poder con la fuente que contienen a los electrolitos o a las sustancias cargadas (tanques de los electrolitos).

Los materiales con los que esta construida son relativamente de bajo costo, estos compuestos en base a carbón y plástico. Ciertamente, los componentes más costosos suelen ser el electrolito, la membrana y algunos otros aditamentos como las bombas de flujo.

1.4. Ventajas de la batería redox de vanadio

A continuación se citan algunas de las ventajas de la batería redox de vanadio con respecto a otros sistemas de almacenamiento de energía.

1. Son amigables con el ambiente debido a que no contienen metales pesados como el Pb, Ni, Zn y Cd.
2. La pila puede ofrecer una capacidad casi ilimitada con el simple hecho de utilizar grandes tanques de almacenamiento de electrolitos; mientras más grandes sean los tanques mayor será la capacidad almacenada.
3. Puede descargarse completamente durante largos periodos sin efectos técnicos contraproducentes.
4. Se puede recargar simplemente sustituyendo al electrolito en caso de no contar con una fuente de energía disponible.

5. Si los electrolitos se llegaran a mezclar entre sí por accidente, la batería no sufrirá daños permanentes.
6. Debido a que la batería de iones de vanadio emplea el mismo metal en los dos electrolitos aunque con diferentes estados de oxidación no existen pérdidas acumuladas, solo una efectiva auto-descarga reversible de corriente [18].
7. Tiene altas eficiencias de energía entre 80 y 90 % en grandes instalaciones [18].
8. El sistema existente puede crecer o mejorar su capacidad de almacenamiento dado que fácilmente pueden instalarse nuevos tanques aumentando el volumen del electrolito.
9. Bajos costos por kWh para altas capacidades de almacenamiento.
10. El costo por kWh disminuye a medida que la capacidad de almacenamiento se incrementa.
11. La capacidad y el estado de carga del sistema puede ser fácilmente monitoreada empleando una celda de circuito abierto.
12. Existe una evolución insignificante o despreciable de hidrógeno durante el cargado.
13. Se puede dejar totalmente descargada durante períodos largos sin efectos negativos.
14. Todas las celdas que componen una batería se alimentan con las mismas soluciones y por lo tanto están al mismo estado de carga.
15. No existen problemas de contaminación o cruce de un electrolito, la batería no sufre daños permanentes.
16. Las soluciones electrolicas tienen vida casi indefinida.
17. Fácil mantenimiento.
18. Puede recargarse eléctricamente, llenarse mecánicamente o puede recargarse cambiando el electrolito existente [19].

1.5. Componentes de la batería redox de vanadio

Cada elemento que compone a la pila de vanadio es primordial para el sistema. Por ese motivo, en este trabajo de tesis se presenta a cada uno de sus componentes.

1.5.1. Membrana

La membrana es quizás el componente mas importante del sistema ya que una mejora en esta se refleja en la eficiencia y costo total del proceso de almacenamiento y descarga. La función de la membrana es prevenir el cruce de los electrolitos entre celdas negativas y positivas. La membrana permite el transporte de carga a través del flujo de iones que completan el circuito. La membrana de intercambio iónico es el componente importante en la efectiva separación de los electrolitos tanto anódicos como catódicos [20].

Algunas publicaciones recientes referidas a la membrana, se enfocan en el comportamiento, optimización y mejora en la eficiencia del componente. Una membrana de intercambio iónico ideal debe tener las siguientes propiedades [21,22]:

- Alta conductividad iónica,
- Bajos niveles de contaminación (permeabilidad) por iones de vanadio,
- Buena estabilidad química para un largo ciclo de vida, y
- Precio accesible

La transferencia de agua en las membranas presenta un efecto importante llamado la transferencia preferente de volumen cuya causa reside en varios procesos: la transferencia de agua por iones moviéndose debido a un gradiente de concentración, la transferencia de agua debida a las especies cargadas y la transferencia de agua debida a la presión osmótica. El efecto de cada proceso en la transferencia neta de agua en la celda depende del tipo de membrana, del estado de carga o de la concentración del electrolito. La dirección de la transferencia neta de volumen depende del tipo de membrana (aniónica o catiónica). Usualmente, se utilizan membranas de intercambio catiónico y la dirección es de la celda negativa hacia la celda positiva. Sin embargo, la transferencia preferente no es deseable en una celda y debe eliminarse.

1.5.2. Electrodo

Los electrodos de la batería redox de vanadio han venido evolucionando desde sus inicios, desde fieltros de carbono hasta materiales compuestos a base de óxidos grafito-grafito. Muchos han sido los materiales a base de carbono que se han utilizado como electrodos en la pila de vanadio, se pueden mencionar entre ellos a los fieltros de carbono o a los paños de carbono [23,26]. A un electrodo adecuado se le exige una buena actividad electroquímica, algunos investigadores sugieren el conjunto: electrodo de fieltro grafito, una capa adhesiva conductora y una placa de grafito flexible (placa bipolar) para un mejor desempeño.

En la pila de vanadio, el material típico para los electrodos es el poliacrilonitrilo (PAN). La principal virtud de estos electrodos es que debido a la reactividad de su superficie estos disminuyen la polarización, aunque también muestran una baja reversibilidad cinética.

1.5.3. Electrolito

El electrolito es una disolución de vanadio disuelta en ácido sulfúrico diluido. La solución ácida presenta el mismo orden de acidez que una batería de plomo. Sin embargo, el electrolito de la batería redox o pila de vanadio presenta una vida indefinida y puede ser reciclado o reutilizado. Podría considerarse que el electrolito es una disolución acuosa de sulfatos de vanadio. El electrolito no sólo es el conductor de los iones, es también el medio de almacenamiento de energía. En general, la energía de la batería redox de vanadio ésta determinada por la solubilidad de los cuatro estados de oxidación del vanadio en el ácido sulfúrico. La solubilidad del $VOSO_4$ disminuye continuamente con el incremento en la concentración y la disminución de la temperatura [17]. El electrolito puede elegirse en base a las siguientes propiedades, las cuales son generalmente las deseadas para las baterías redox.

- Cinéticas rápidas en la intercara electrodo-electrolito.
- Un potencial de circuito abierto grande
- Alta solubilidad del electrolito.

En la batería redox o pila de vanadio, los electrolitos tienen una característica particular: presentan una coloración diferente para cada estado de oxidación del vanadio. La fig. 1.2 muestra en conjunto a los componentes principales de la batería redox de vanadio.

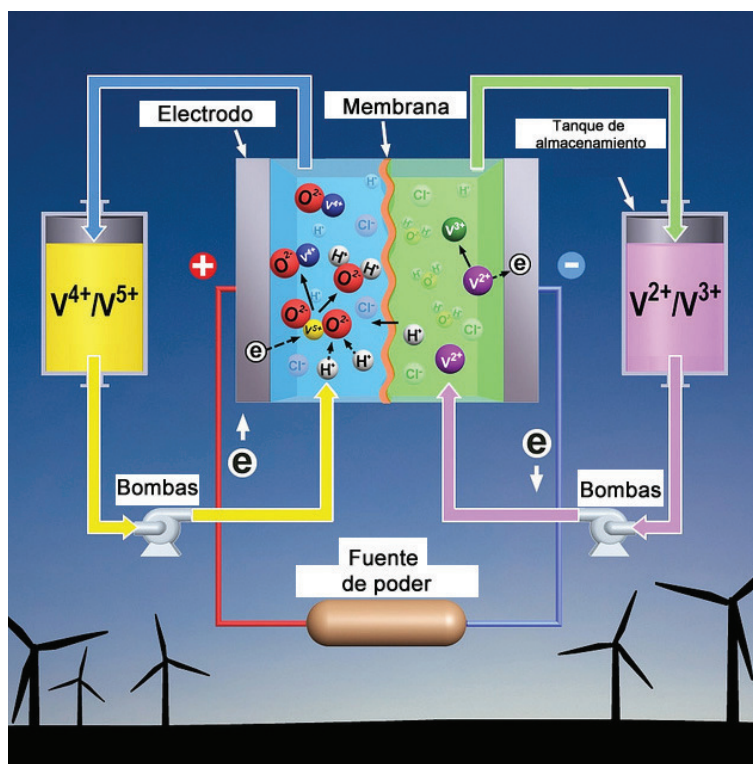


Figura 1.2: Esquema general de una batería de flujo redox en donde se muestran las dos medias celdas con sus respectivas especies de vanadio, separadas por una membrana de intercambio iónico, así como a sus respectivos tanques de almacenamiento. Imagen tomada de la galería de Pacific Northwest National Laboratory.

1.6. Principio de operación de la batería redox de vanadio

Durante la operación de cargado la especie V^{3+} se reduce para formar a la especie V^{2+} en el electrodo negativo. Al mismo tiempo, en el electrodo positivo se produce la oxidación anódica de la especie V^{4+} (VO^{2+}) a la especie V^{5+} (VO_2^+). Las especies iniciales V^{3+} y V^{4+} se regeneran durante la reacción inversa o reacción de descarga [27].

1.7. La química redox

Las celdas galvánicas, las celdas de combustible y las celdas de flujo se basan en una reacción redox. Una reacción redox es una transformación de la materia a nivel atómico, debido a la transferencia de electrones de una especie a otra. Una molécula se dice oxidada cuando pierde electrones y se dice reducida cuando gana electrones [28].

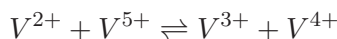
Un agente oxidante toma electrones de otra sustancia y se reduce:



Un agente reductor dona electrones a otra sustancia y se oxida en el proceso:

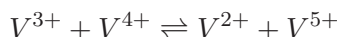


En la batería la reacción esta separada en dos pasos simultáneos, los cuales ocurren en ambos lados de la membrana separadora. Durante la descarga, los electrones son removidos o tomados del anolito para ser transferidos al catolito a través de un circuito externo [29]. La reacción redox en este caso para la oxidación (O) y para la reducción (R) esta dada respectivamente por las semi reacciones y reacción global:



El oxidante V^{5+} acepta un electron del reductor V^{2+} . Cuando la reacción procede de izquierda a derecha V^{5+} se reduce y V^{2+} se oxida. Durante la descarga, el flujo de electrones tiene una dirección, del anolito al catolito.

La operación de cargado hace que el flujo de electrones se revierta, la reducción se da ahora en el anolito y la oxidación en el catolito. Finalmente las reacciones durante el cargado son las siguientes:



Durante la operación de carga no existe un cambio neto en la carga: el número de electrones en exceso en la reacción de oxidación debe ser igual al número de electrones que se consumen en la reacción de reducción.

La fig. 1.3 muestra esquemáticamente las operaciones de carga y descarga de la pila de vanadio, la figura muestra también el flujo de electrones durante los procesos de carga y descarga.

1.8. Ecuaciones químicas de la pila de vanadio

De la sección anterior se puede resumir que la pila de vanadio explota la propiedad que tiene el vanadio al presentar cuatro estados de oxidación diferentes y que emplea esta propiedad para mantener a un solo elemento electroactivo en la pila. Sin embargo, las reacciones oxido reducción que se llevan acabo en la batería, no son tan sencillas como las descritas en la sección anterior. En realidad, los iones (V^{4+}) y (V^{5+}) están presentes como óxidos de vanadio VO^{2+} y VO_2^+ respectivamente. A partir de este hecho, si se planteara la reacción catódica, ec. 1.7, dicha reacción exigiría un ajuste en el balance de carga y en su estequiometría.



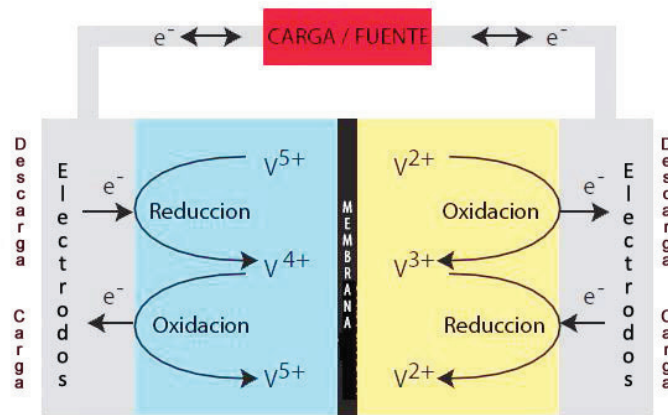
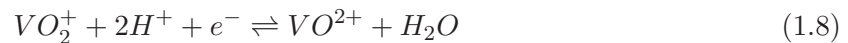


Figura 1.3: Esquema general de las dos medias celdas en donde se muestran los pares oxido-reducción y la dirección del flujo de electrones durante la carga y descarga [3].

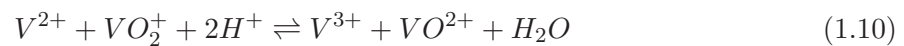
Para realizar este balance, se deben introducir en la reacción catódica moléculas de agua (H_2O) y protones (H^+). De esta manera la reacción que se lleva a cabo en el electrodo positivo es la siguiente:



En el caso de la reacción anódica, las moléculas de agua y los protones no participan en la reacción electroquímica. Así, esta reacción del electrodo negativo se mantiene como:



Finalmente, si se resumiera a las ecuaciones anteriores, ec. 1.8 y ec. 1.9 en una sola ecuación total, se tendría la siguiente expresión.



1.9. Ecuaciones iónicas de la pila de vanadio

En la sección anterior se han descrito ecuaciones químicas que representan parcialmente lo que sucede en la pila de vanadio. Una de las principales características de la batería redox de vanadio es la composición del electrolito. El electrolito es una solución de vanadio en ácido sulfúrico, en consecuencia, los electrolitos de la pila de vanadio no solamente contienen iones de vanadio con estados de oxidación diferentes. Los electrolitos presentan iones sulfatos SO_4^{2-} , dichos iones son iones espectadores y no participan en las reacciones. Sin embargo estos iones son muy importantes para poder cumplir en ambos electrolitos la ley de conservación de masa y el balance de cargas.

La siguiente tabla permite mostrar un panorama más claro del proceso, asimismo permite presentar con menor dificultad a las ecuaciones iónicas.

A partir de la tabla 1.1, se puede inferir el comportamiento de las especies iniciales según su estado de carga o descarga, además deja en claro que tipo de especies componen cada electrolito.

Tabla 1.1: Diferentes especies de vanadio, sus sales correspondientes, el estado de la batería y el electrolito en el que están disueltos.

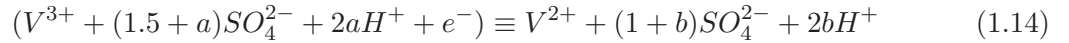
Especies	Sales	Estado de la batería	Electrolito
V^{2+}	VSO_4	Cargada	Anolito
V^{3+}	$0.5 V_2(SO_4)_3$	Descargada	Anolito
V^{4+} ó VO^{2+}	$VOSO_4$	Descargada	Catolito
V^{5+} ó VO_2^+	$(VO_2)_2SO_4$	Cargada	Catolito

Sin embargo, el verdadero comportamiento de las reacciones químicas debido a los nuevos iones y protones se ve alterado como se muestra a continuación.

Para la determinación de las ecuaciones iónicas, se inicia con la ecuación correspondiente al electrodo negativo (ánodo).

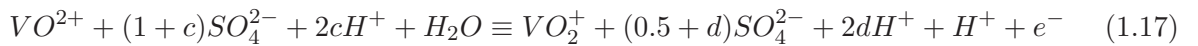
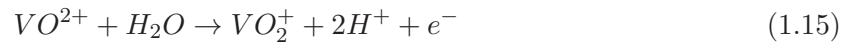


En el electrolito, las sales se encuentran disociadas y los iones similares se agrupan entre ellos. Si se retoma la ec. 1.11 en el sentido de la carga y se le añade la sal correspondiente, el ácido sulfúrico y se realiza el balance del vanadio respetando el balance de las cargas, la ecuación anterior se puede presentar mediante las siguientes expresiones.



En las expresiones anteriores ec.1.13 y ec. 1.14, a y b representan las moles de ácido sulfúrico presentes en cada media celda. En dichas expresiones, la cantidad de sulfatos debe mantenerse constante debido a la ley de conservación de masa ($b = 0.5 + a$). De este hecho, si se observa con cuidado, la cantidad de protones aumenta de manera equimolar con la especie V^{3+} . Este resultado será de vital importancia para comprender el balance de cargas en las medias celdas.

Siguiendo una metodología similar, se puede derivar la ecuación iónica para el electrodo positivo. Retomando la ecuación iónica en el sentido de la carga, ec. 1.8 e incorporando los iones SO_4^{2-} y los protones H^+ , se tiene:



Haciendo una analogía con el electrolito anterior, la cantidad de sulfatos debe mantenerse constante, por lo tanto $d = 0.5 + c$. Observando con detalle, la ecuación 1.17 muestra que el

balance de cargas se mantiene si se elimina un proton H^+ . Durante la oxidación de la especie VO^{2+} se presenta el fenómeno de disociación del agua y se genera una mol extra que es necesaria para el balance de carga en ambos electrolitos.

La fig.1.4 muestra las reacciones iónicas que se presentan y algunos procesos adicionales [3].

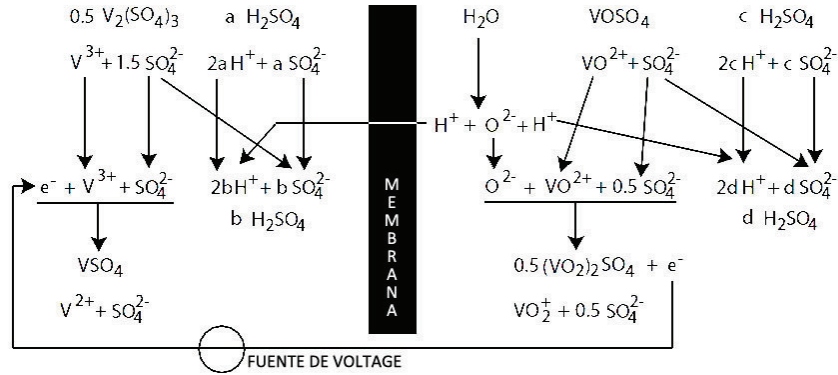


Figura 1.4: Ilustración de las reacciones iónicas durante el proceso de carga en la pila de vanadio [3].

1.10. Electroquímica de la batería redox de vanadio

1.10.1. Estado de carga (SC) y ecuación de Nernst

El estado de carga de una batería es el indicativo para conocer su nivel de almacenamiento. El estado de carga varía entre cero y uno. Cero cuando está descargada y uno cuando está totalmente cargada. En el caso de sólo dos especies en la celda, es decir sin reacciones alternas se tiene:

$$SC = \frac{C_{V^{2+}}}{C_{V^{2+}} + C_{V^{3+}}} = \left(\frac{C_{VO_2^+}}{C_{VO_2^+} + C_{VO^{2+}}} \right) \quad (1.18)$$

$$C_{V^{3+}} = C_{V_{total}} - C_{V^{2+}} \quad (1.19)$$

$$C_{VO^{2+}} = C_{V_{total}} - C_{VO_2^+} \quad (1.20)$$

$$SC = \left(\frac{C_{V^{2+}}}{C_{V_{total}}} \right)_{anolito} = \left(\frac{C_{VO_2^+}}{C_{V_{total}}} \right)_{catolito} \quad (1.21)$$

La ecuación de Nernst correspondiente a la simulación de la batería redox de vanadio en este trabajo es la siguiente:

$$E = E^o + \frac{nRT}{F} \ln \left[\left(\frac{[VO_2^+][H^+]^2}{[VO^{2+}]} \right) \left(\frac{[V^{2+}]}{[V^{3+}]} \right) \right] \quad (1.22)$$

1.10.2. Sobrepotencial, pérdidas óhmicas y iónicas

¿Qué pasa cuando una corriente comienza a circular en el circuito? Las condiciones de equilibrio ya no se satisfacen y el voltage de celda difiere del voltage de Nerst. La diferencia representa la energía necesaria para forzar a la reacción a que ocurra a una rapidez requerida; esta energía es comúnmente llamada sobrepotencial o sobrevoltage.

El sobrepotencial es un fenómeno que puede afectar uno o ambos electrodos, existen algunos tipos de sobrepotencial y se asocian a fenómenos diferentes. El sobrepotencial de activación esta asociado con la energía requerida para iniciar una transferencia de carga, el sobrepotencial de concentración tiene su causa en una diferencia de concentración presente entre el seno de la solución y la superficie del electrodo.

Además de este fenómeno presente en los electrodos, existe otro fenómeno que se presenta como la resistencia de un material al libre tránsito de las cargas eléctricas y que influye en el voltage de celda. Las pérdidas óhmicas se llevan a cabo en los electrodos, en las placas bipolares, en las placas colectoras de corriente y alambres conductores de corriente, mientras que las pérdidas iónicas ocurren en el electrolito y en la membrana. Dichas pérdidas óhmicas y iónicas son llamadas también caídas IR.

El conjunto de estos fenómenos tienen una característica en común: se magnifican con la corriente. Durante el proceso de descarga, ambos sobrepotenciales reducen el voltage disponible y en consecuencia el poder de generación de la celda. Por esta razón, durante carga se debe aplicar un voltage adicional para mantener la rapidez de reacción o la corriente.

1.10.3. Ecuación de Butler-Volmer

El efecto de la transferencia de masa puede ser despreciable y esto ocurre cuando la corriente en el electrodo es suficientemente pequeña o cuando la solución se encuentra bien agitada. En esa condición, las concentraciones en la superficie del electrodo se mantienen iguales a las del seno de la solución. Entonces, una de las relaciones mas importantes en la electroquímica es válida la ecuación de Butler-Volmer:

$$I = I_0 \left[e^{\frac{\alpha n F \eta_{act}}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta_{act}}{RT}} \right] [A] \quad (1.23)$$

Cuando el mecanismo controlante es la transferencia de carga, las condiciones en la intercara del electrodo no son las condiciones de equilibrio y la ecuación anterior puede simplificarse para quedar representada de la siguiente manera:

$$i_c = i_0 \exp[-\alpha \eta n F / RT] [A] \quad (1.24)$$

1.10.4. Aplicación directa a la batería redox de vanadio

Gattrell y colegas [30] reportaron una reseña de la cinética de los pares redox utilizando una solución bien diluida (aunque en realidad la solución electrolítica en la celda es más bien una solución concentrada, la teoría es la única existente en formulación de modelos para la pila de vanadio hasta ahora) en la que se muestra una aproximación a la verdadera cinética de los pares de la pila. En la fig. 1.5 se puede observar que la cinética del par VO^{2+}/VO_2^+ es más lento que la del par V^{3+}/V^{2+} , se necesita un sobrepotencial mas grande para iniciar la transferencia de

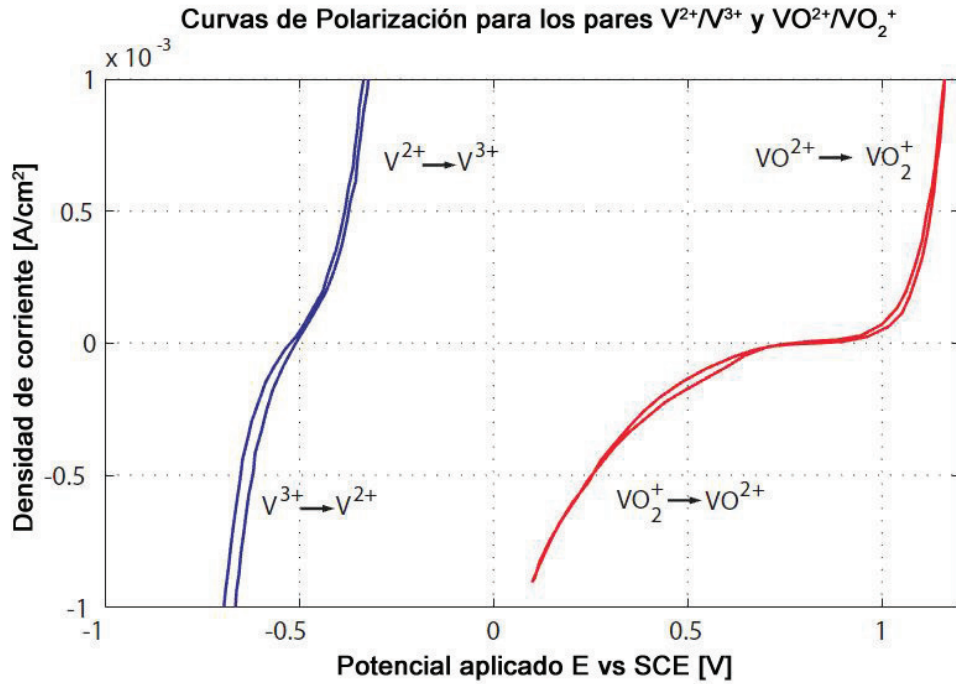


Figura 1.5: Curvas de polarización y cinética para los pares redox [30].

carga en el primer par. Por otra parte, se observa también que la reducción de VO_2^+ , es más lenta que la reacción inversa (la oxidación del VO^{2+}), lo que significa que se debe esperar un incremento en las pérdidas de voltaje durante la descarga.

A partir de estas curvas de polarización, se puede determinar el potencial formal de electrodo $E^{0'}$. En condiciones de equilibrio, el potencial de electrodo E^0 en concentraciones equimolares para soluciones diluidas tomado respecto al electrodo standard de hidrógeno (SHE) corresponde con el potencial formal del electrodo. Por lo tanto, el potencial formal del ánodo $E_{anodo}^{0'} = -0.26$ V y para el potencial formal del cátodo $E_{catodo}^{0'} = 1$ V, que en conjunto determinan $E^{0'}$ y que en este caso es igual a 1.26 V.

1.11. Reacciones y condiciones de la batería

Para maximizar la eficiencia del voltaje de la celda, es esencial minimizar el voltaje que se pierde durante la carga y la descarga. La resistencia óhmica que se pierde se puede minimizar seleccionando membranas de baja resistividad, electrodos de materiales compuestos y otros componentes de celda. El sobrevoltaje de concentración se puede reducir con un diseño adecuado de celda que asegure un buen transporte de masa en la celda. Por ejemplo, alta rapidez de flujo o distribución electrolítica uniforme.

El sobrevoltaje de activación depende de la naturaleza de los pares de reacción redox y de la actividad del material del electrodo. El material del electrodo que se utilice debe poseer buena estabilidad durante la carga, buenas propiedades electrocatalíticas para las reacciones del vanadio y una pobre cinética para la evolución de oxígeno e hidrógeno para minimizar la evolución de gases durante el proceso de cargado [31].

La cinética de los pares redox del vanadio permite altas eficiencias energéticas y coulombicas (altas cargas) sin el uso de catalizadores caros. El fieltro poroso de grafito el cual se emplea como electrodo y el cual estando en contacto con el flujo paralelo, permite una excelente transferencia de masa y permite una gran superficie de área para las reacciones de óxido reducción [30].

La membrana o separador debe ser permeable a la carga que presentan los iones del electrolito, pero debe prevenir la difusión de las especies activas en la solución las cuales pueden descargar a la batería. La membrana ideal debe mostrar una rapidez de permeabilidad de las especies activas baja para minimizar su propia descarga y permitir altas eficiencias coulombicas. Debe tener baja resistividad para minimizar la pérdidas en la eficiencia de voltaje y debe mostrar una estabilidad química para un ciclo de vida largo.

El voltaje de la batería queda determinado por el número de celdas que estén conectadas eléctricamente en serie. La corriente está determinada por el área del electrodo y el tamaño de las medias celdas y el apilamiento de los electrodos bipolares determina la fuerza electromotriz total de salida del sistema. La capacidad de almacenamiento de energía está en función del volumen del electrolito.

Para una concentración de vanadio de 2 M, la densidad de energía de la batería de vanadio es de aproximadamente 25 Wh/kg, esto es aceptable para aplicaciones estacionarias. Típicamente 30 L de electrolito (volumen total) son necesarios por Kwh de energía almacenada [3].

1.12. Mecanismos de transporte en una celda electrolítica

1.12.1. Migración

La atracción electrostática entre iones y electrodos produce el movimiento de iones a través de la solución. Estos iones se mueven bajo la influencia del campo eléctrico. La rapidez a la cual se mueven los iones hacia o desde la superficie de un electrodo, generalmente se ve aumentada con el incremento del potencial del electrodo [28]. Un campo eléctrico produce una fuerza motriz para transportar a las especies cargadas. Esta fuerza lleva a los cationes hacia el cátodo y a los aniones hacia el ánodo, de esta forma los cationes se mueven en dirección opuesta al gradiente de potencial. Cuando una partícula cargada se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico, esta se acelera hasta alcanzar una velocidad constante V_d .

$$V_d = uE \quad [m/s] \quad (1.25)$$

En la ecuación anterior u es la movilidad eléctrica y E el campo eléctrico. En respuesta a un campo eléctrico, la velocidad de un ion se denomina la velocidad de migración, la cual se rige bajo la siguiente expresión.

$$v_{i,migración} = -z_i u_i F \nabla \phi \quad (1.26)$$

Donde ϕ es el campo potencial eléctrico de la solución y u_i es la movilidad, un factor de proporcionalidad que relaciona la rapidez de movimiento de los iones bajo el efecto de un campo eléctrico [28].

La densidad de flujo de las especies es igual a la velocidad de migración multiplicada por su concentración. De aquí la densidad de flujo migracional esta dada por:

$$N_{i,migración} = -z_i u_i F c_i \nabla \phi \quad (1.27)$$

1.12.2. Difusión

En la sección anterior, se aclaró que la aplicación de un campo eléctrico crea una fuerza motriz para el movimiento de todos los iones en la solución y a ese fenómeno se le llamó migración. En contraparte, al movimiento neto de iones o moléculas de regiones de mayor concentración hacia regiones mas diluidas se le llama difusión. La difusión se debe al llamado movimiento browniano, en donde las partículas se mueven aleatoriamente desde una zona de alta hacia una zona de baja concentración hasta que desaparece la diferencia en concentración.

En algunos sistemas los iones de M^+ son los únicos que reaccionan en los electrodos. El movimiento de los iones con carga negativa hacia el ánodo a su vez crean un gradiente de concentración en la solución.

En general, si el número de transferencia del reactante es menor a la unidad, se tienen entonces flujos de los otros iones en la solución, los cuales formarán un gradiente de concentración en la solución. Este gradiente de concentración, es el que rige al transporte de masa por el proceso de difusión y el cual se acopla al proceso de migración. La expresión para la densidad de flujo de las especies debido a la difusión es la siguiente:

$$N_{i,difusión} = -D_i \nabla c_i \quad (1.28)$$

Esta es la primera ley de Fick, la cual establece que la difusión es un proceso causado por un gradiente de concentración y que el flux de difusión es directamente proporcional a su gradiente y donde D_i es el coeficiente de difusión en el sistema.

1.12.3. Convección

Tanto reactivos como productos pueden transferirse también desde o hacia un electrodo por medios mecánicos. La convección forzada tal como la agitación, tiende a disminuir el espesor de la capa de difusión sobre la superficie de un electrodo y por lo tanto, reducir el sobrepotencial de concentración.

La convección natural como resultado de diferencias de temperatura o de densidad, también contribuye al transporte de especies hacia o desde el electrodo. La convección esta relacionada con el movimiento paquete de fluido. La densidad del flux de las especies debida a la convección esta dada por la siguiente expresión.

$$N_{i,convección} = c_i v, \quad (1.29)$$

Donde v es la velocidad local del fluido. La convección lleva incluye tanto a la convección natural, la cual es causada por los gradientes de densidad, como a la convección forzada. Esta última es causada por un agitación mecánica o un gradiente de presión en el electrolito.

La convección puede ser laminar, entiéndase como que el flujo del fluido se da sin disturbios, o turbulento en el cual el movimiento es de manera caótica. Con esto la corriente i para la convección esta dada de esta forma si se sustituye la ecuación

$$i_{convección} = \sum_i z_i c_i F v \quad (1.30)$$

Así, la densidad de flux de un ion esta dada por la combinación de las ecuaciones 1.27, 1.28, 1.29 y 1.31. Finalmente, la ecuación 1.31 se restringe a soluciones diluidas [28].

$$N_i = -z_i u_i F c_i \nabla \phi_{migración} - D_i \nabla c_i_{difusión} + c_i v_{convección} \quad (1.31)$$

Capítulo 2

Modelado matemático

En este capítulo se describen los pasos seguidos para la construcción del modelo matemático de la batería de vanadio. Se hace una descripción del sistema y posteriormente un análisis del proceso; finalmente, el desarrollo del modelo matemático y su solución.

2.1. Descripción de la batería redox de vanadio

La batería redox de vanadio es una tecnología para el almacenamiento y provisión de energía electroquímica. Consiste en un arreglo de dos medias celdas electroquímicas separadas por una membrana, la cual previene el mezclado de los electrolitos. Las baterías suelen estar conectadas a dispositivos externos como fuentes de poder, medidores de voltaje, medidores de corriente así como a medidores de flujo. En la fig. 2.1 se muestra una batería o pila a nivel laboratorio.

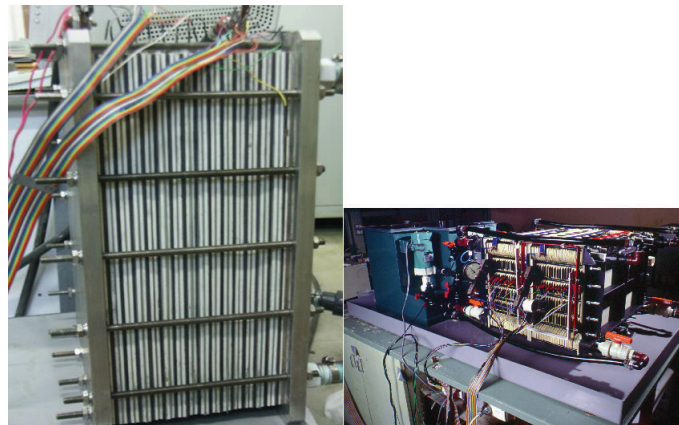


Figura 2.1: Fotografías de la pila de vanadio, en donde se muestra un arreglo de celdas a nivel laboratorio.

En las baterías redox de vanadio, la energía se almacena mediante reacciones químicas que sufren las especies disueltas en el electrolito. Estas baterías se caracterizan por un flujo constante del electrolito, son recargables y emplean pares redox de vanadio en ambas medias celdas. Al utilizar únicamente pares redox de vanadio, permite prevenir el histórico problema de con-

taminación por iones de especies diferentes, que se daba cuando los iones lograban cruzar la membrana en sistemas precursores.

La batería de vanadio aprovecha la capacidad del vanadio de presentar cuatro estados de oxidación diferentes. Esta particularidad del vanadio permite tener solamente un elemento electroactivo en la celda y no dos como en las baterías redox precursoras.

Durante la descarga, el electrolito en la media celda positiva (catódica) contiene a las especies de vanadio V^{+4}/V^{+5} , mientras que en la media celda negativa (anódica) se encuentran los iones V^{2+}/V^{3+} y en ambos electrolitos se tiene ácido sulfúrico (H_2SO_4) en solución. Durante el cargado de la batería, el V^{+3} se reduce a V^{+2} en el catolito, mientras en el anolito, el V^{+4} se oxida a V^{+5} . Durante la descarga, las especies iniciales se regeneran a partir de la reversión de estas reacciones electroquímicas.

El estado de carga de la batería es evidente, dado que tanto el anolito como el catolito cambian de color según el estado, cargado o descargado. En el estado de *carga* completo, la solución en la media celda catódica es verde mientras que en la media celda anódica es azul. En el estado de *descarga* la solución en la media celda catódica es lila y para la media celda anódica es amarilla.

En las baterías de vanadio ambas semi celdas están conectadas a sus tanques de almacenamiento y bombas respectivos, los cuales hacen posible recircular las soluciones electrolíticas. El esquema de la celda redox de vanadio se presenta en la figura 2.2, en la cual se muestran las dos medias celdas separadas por una membrana de intercambio protónico.

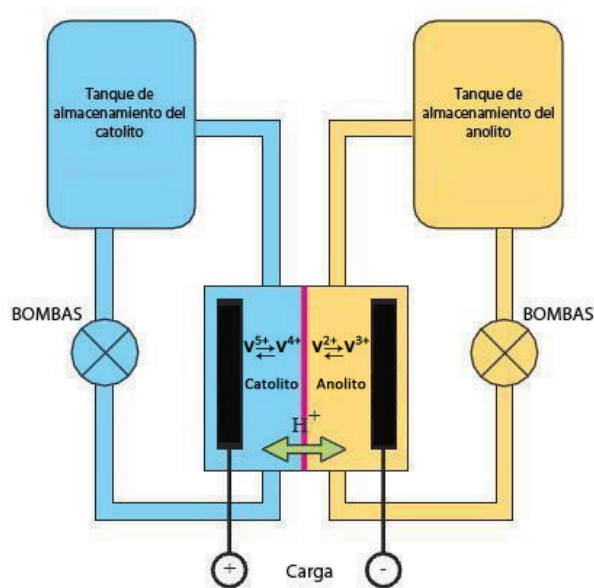


Figura 2.2: Esquema simplificado de la celda mostrando el anolito, el catolito y sus tanques de almacenamiento.

2.2. Sistema a modelar

Se aplica una percepción simplificada de la batería de vanadio y así el sistema se compone de dos medias celdas electrolíticas, cada una conteniendo una solución electrolítica ácida, una membrana separadora, dos tanques de almacenamiento y dos bombas. Una versión de la pila se muestra en la fig. 2.3, en la cual se representa la celda considerada en este modelo.

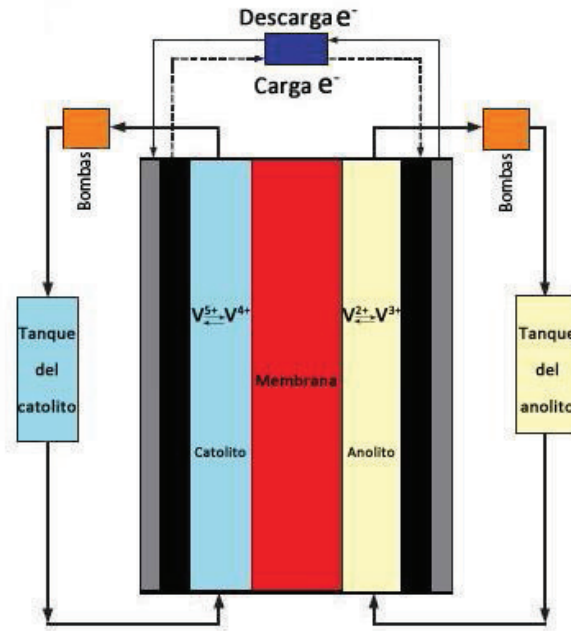


Figura 2.3: Celda considerada para el desarrollo del modelo matemático

Las soluciones electrolíticas en las medias celdas reciben su nombre en relación al electrodo que contactan. En la media celda positiva se tiene al catolito y en este se encuentran las especies VO_2^{2+} y VO_2^+ mientras que en la media celda negativa, anolito, se encuentran las especies V^{2+} y V^{3+} , siendo estas cuatro las especies más importantes o especies predominantes que se consideran en el desarrollo del modelo.

2.3. Análisis del proceso a modelar

El análisis completo del sistema involucra la dinámica de fluidos, los fenómenos de transporte de energía, transporte de masa, el transporte de carga y los fenómenos electroquímicos.

A continuación se analizan estos transportes y se presentan las ecuaciones que gobiernan a cada uno de los fenómenos, así como sus respectivas consideraciones, las cuales conducen a un modelo simplificado de la pila de vanadio.

2.3.1. Dinámica de fluidos

El sistema a estudiar tiene una membrana, la cual es una división natural entre las dos medias celdas. La fig. 2.4 muestra la media celda considerada en el sistema, la cual puede corresponder al anolito o al catolito dependiendo de las especies involucradas.

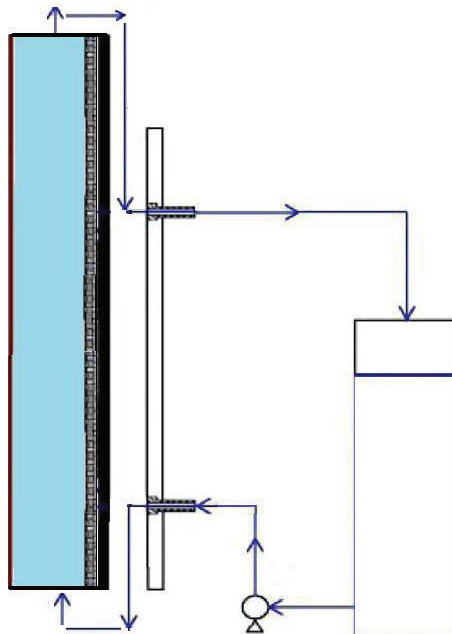


Figura 2.4: Concepto de la media celda en el desarrollo del modelo matemático

Para el análisis de este proceso a partir de la mecánica de fluidos se involucran las leyes que gobiernan el movimiento del electrolito. Las leyes básicas aplicables a cualquier fluido en movimiento son la conservación de masa, la segunda ley de movimiento de Newton, el principio del momento angular, así como la primera y segunda ley de la termodinámica. Por lo que, ahora se presentarán las ecuaciones más relevantes.

Balance de masa del electrolito

La ecuación de continuidad expresa la ley de conservación de masa del electrolito, la cual se escribe en forma diferencial como:

$$\nabla \cdot \rho v + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.1)$$

Esta ecuación es válida para flujos compresibles e incompresibles, por lo que es aplicable a este proceso para describir la conservación del electrolito en el sistema electroquímico durante su funcionamiento tanto en la celda como en los tanques de almacenamiento de los electrolitos.

La expresión anterior involucra el concepto de la velocidad del fluido. Por esta razón, se define a la velocidad promedio másica del electrolito como:

$$v = \frac{1}{\rho} \sum_i \rho_i v_i \quad (2.2)$$

donde ρ_i es la concentración másica de la especie i , ρ es la concentración másica total del electrolito, correspondiente a la densidad del electrolito. Esta velocidad promedio másica es la misma que se utiliza en las ecuaciones de la mecánica de fluidos que se describen a continuación.

Ley de conservación de momentum

La ley de la conservación de momentum se puede expresar también en forma diferencial de la siguiente manera,

$$\frac{\partial \rho v}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v v) = \rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla v \right) = -\nabla p - \nabla \cdot \tau + \rho g \quad (2.3)$$

donde p es la presión externa o termodinámica, τ es el tensor de esfuerzos y g es la aceleración debida a la gravedad. La ec. 2.3, es una expresión de la segunda ley de movimiento de Newton donde la rapidez de cambio de momentum en un fluido corresponde con la fuerza aplicada. El gradiente de la presión, el esfuerzo en el fluido y la fuerza de la gravedad son consideradas las fuerzas externas de esta ecuación. El esfuerzo τ está relacionado con los gradientes de velocidad dentro del electrolito.

Como una suposición temprana, las soluciones acuosas electrolíticas se pueden considerar como fluidos newtonianos, por lo que la definición del tensor de esfuerzos viscoso aplicable es:

$$\tau = -\mu[\nabla v + (\nabla v)^*] + \frac{2}{3}\mu I \nabla \cdot v \quad (2.4)$$

En esta ecuación I es el tensor unitario y μ es la viscosidad, propiedad de transporte que depende de la composición, temperatura y presión. A partir de esta definición, se puede reescribir la ley de conservación de momentum, ec. 2.3. Cabe mencionar, que los esfuerzos, en las ecuaciones anteriores, se pueden expresar en términos del gradiente de velocidad y las propiedades del electrolito.

2.3.2. Transporte de energía

El análisis de la transferencia de calor o energía debe llevarse a cabo involucrando las leyes básicas de la transferencia de energía.

Conservación de energía en el electrolito

En un proceso ingenieril, la aplicación de la primera ley de la termodinámica se justifica dado que pueden existir cambios significativos como en la energía cinética y en la potencial cuando el fluido entra y sale del sistema. En la celda de vanadio, esto se da cuando los electrolitos pasan a través de las semiceldas anódicas y catódicas. Así, a partir de la primera ley de la termodinámica aplicada a un volumen de control se puede obtener la ecuación general de conservación de energía, la cual con un elaborado tratamiento y considerando un fluido incompresible, sin fuentes de energía y con una conductividad térmica constante, se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \rho \hat{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) + \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \right)_{p, w_i} \left(\frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla p \right) \\ = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \tau : \nabla \mathbf{v} + \sum_i \bar{H}_i (\nabla \cdot \mathbf{J}_i - R_i). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Las soluciones electrolíticas, obedecen a las mismas leyes que rigen a las soluciones no electrolíticas, aunque se debe tener presente que para el caso en que aplique a especies iónicas, debe considerarse al potencial químico (μ_i) y al potencial electroquímico para evaluar las entalpías consideradas en el último término de la ecuación. Las ecuaciones ec. 2.3 y 2.4 se pueden utilizar para evaluar la energía mecánica asociada al esfuerzo y representada por el segundo término del lado derecho en la ecuación del balance de energía térmica. El último término del lado derecho representa los efectos térmicos asociados a la difusión, migración y reacción química. El término \mathbf{J}_i representa a la densidad de flujo de las especies i respecto a la velocidad másica promedio. El segundo y tercer término de la ecuación ec. 2.5 representan a la conversión reversible e irreversible de la energía mecánica en energía eléctrica y τ representa el esfuerzo viscoso.

La disipación viscosa se puede escribir como:

$$\tau : \nabla \mathbf{v} \quad (2.6)$$

El flux de calor q , de la ecuación 2.5 se expresa como

$$q = \sum_i \bar{H}_i \mathbf{J}_i - k \nabla T + q^{(x)} \quad (2.7)$$

Una diferencia importante entre un sistema eléctrico y uno no eléctrico es la conversión de la energía eléctrica a la energía térmica; la cual se llama calentamiento por efecto Joule, asociado al paso de corriente eléctrica, primer término de la ecuación del flux de calor, ec 2.7. Además, la densidad de corriente i puede relacionarse con los fluxes de las especies.

$$i = F \sum_i z_i J_i \quad (2.8)$$

A partir de esto, en un electrolito con temperatura, presión y composición total uniforme, la entalpía parcial molar se relaciona al potencial electroquímico y así al potencial eléctrico.

$$\nabla \bar{H}_i = \nabla \mu_i = z_i F \nabla \Phi \quad (2.9)$$

En el análisis de un sistema eléctrico, es de vital importancia conocer con precisión la cantidad de energía consumida.

2.3.3. Transporte de masa

De manera general, el transporte de masa involucra la participación de diversos mecanismos:

- transportes de los reactivos provenientes del seno de la solución electrolítica a la superficie del electrodo.
- transportes de los productos formados por las reacciones electródicas hacia el seno de la solución.

- Reacciones químicas o electrónicas, cuando las hubiese.

El flux de transporte de masa de un componente se representa por la siguiente ecuación.

$$N_i = J_i^C + J_i^E + J_i^M + C_i v_M \quad (2.10)$$

Donde

- J_i^C es el flux asociado a la difusión molecular bajo la influencia de un gradiente de concentración.
- J_i^E es el flux debido a la migración de especies cargadas bajo la influencia de un potencial o campo eléctrico.
- $C_i v_M$ es la aportación al transporte de masa asociada al movimiento convectivo del fluido, ver ecuación 1.31.

Ecuación de continuidad

La conservación de un componente se describe mediante la ecuación de continuidad para un componente i .

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot N_i = R_i \quad (2.11)$$

donde N_i es el flux del componente i , y R_i es la velocidad de reacción del componente i . La ecuación 2.10 se sustituye en la ec. 2.11 para definir el transporte de masa de los componentes en el electrolito y las dimensiones de estas.

2.3.4. Transporte de carga

Para describir el transporte de carga en soluciones electrolíticas se requiere de una descripción de la movilidad de especies iónicas, los balances de materia, el flujo de corriente, la condición de electroneutralidad y la mecánica de fluidos. Estos procesos suelen estar asociados al transporte de masa y por lo tanto requieren de una formulación conjunta.

Conservación de la carga

En la naturaleza ocurre la conservación de la carga y este hecho se plasma a través de la condición de la electroneutralidad. Partiendo de la expresión del balance de materia para un componente, la ecuación de continuidad del mismo, ecuación 2.11 y multiplicando por $z_i F$ y sumando para todas las especies iónicas presentes se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} F \sum_i z_i c_i = -\nabla \cdot F \nabla \sum_i z_i N_i + F \sum_i z_i R_i \quad (2.12)$$

El término de la izquierda corresponde con la rapidez de acumulación de carga respecto al tiempo y en estado estable este término vale cero. El primer término de la derecha es el negativo de la divergencia de la densidad de corriente y así la ecuación describe la conservación de la carga. Puesto que las reacciones homogéneas consideradas en el término R_i se encuentran

eléctricamente balanceadas, el último término de esta ecuación debe ser cero. En consecuencia, la condición de electroneutralidad puede expresarse como:

$$\nabla \cdot i = 0 \quad (2.13)$$

Cuando se reconoce que la densidad de corriente en la solución está definida por, ver ecuación 1.31:

$$i = -F^2 \nabla \Phi \sum_i z_i^2 u_i c_i - F \sum_i z_i D_i \nabla c_i + Fv \sum_i z_i c_i \quad (2.14)$$

y si se sustituye en la ecuación 2.13, se llega a la expresión de la condición de electroneutralidad

$$\nabla \cdot (k \nabla \Phi) + F \sum_i z_i \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) = 0 \quad (2.15)$$

Ley de Ohm

Se requiere de un sobrepotencial para forzar a que una reacción electroquímica ocurra y se requiere también de un campo eléctrico E para tener un flujo de electrones. Ambos fenómenos se encuentran relacionadas de la definición del campo eléctrico.

$$E = -\nabla \phi$$

A su vez, la ley de Ohm relaciona a la densidad de corriente con el potencial de tal forma que

$$i = -\sigma \nabla \phi \quad (2.16)$$

En la expresión anterior σ representa a la conductividad eléctrica, la cual es inversa a la resistividad.

En el mismo sentido si se aplica un campo eléctrico a través de una solución iónica se crea una fuerza de transporte para la corriente iónica. La corriente neta en la solución es el flujo neto de especies cargadas.

$$i = F \sum_i z_i N_i$$

La densidad de flujo de las especies i está representada por N_i . Los electrones en un conductor fluyen por la presencia de un campo eléctrico mientras que en un electrolito los iones se mueven en respuesta a un campo eléctrico, proceso llamado migración. El que se debe a gradientes de concentración se llama difusión y el que ocurre en el seno del fluido se llama convección.

Hasta ahora se ha hecho un recuento de los fenómenos presentes en la pila. Esto conduce a un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales de solución simultánea que se requieren.

2.4. Suposiciones, simplificaciones y consideraciones

Mediante la aplicación de la metodología del análisis de procesos se puede ver que el sistema presenta una gran cantidad de fenómenos de transporte que sí son formulados, formal y microscópicamente, daría por resultado un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales simultáneas de muy difícil solución. Por lo que, a partir de las suposiciones y simplificaciones siguientes, el modelo de la pila puede replantearse y luego resolverse.

1. El sistema consiste de una celda completa, dos medias celdas separadas por una membrana de intercambio catiónico. Ambas medias celdas están conectadas a través de tubos a sus respectivos tanques de almacenamiento, fig. 2.2 y fig. 2.3, y el electrolito se hace circular entre las semiceldas y los tanques de almacenamiento.
2. El volumen de los tanques de almacenamiento y los volúmenes de las celdas son muy grandes comparados con el volumen de los tubos por lo que se puede afirmar que la concentración a la salida de los tanques es igual a la concentración a la entrada de las medias celdas.
3. Los tanques de almacenamiento están idealmente agitados y no existen zonas muertas, ni regiones de baja velocidad.
4. Las medias celdas están idealmente agitadas y no existen zonas muertas, con lo que se asegura que todo el volumen circula y no existen regiones de baja velocidad. El transporte de masa convectivo es muy rápido en comparación con la difusión molecular, así, esta última puede ignorarse y se puede suponer una concentración uniforme de los reactivos en el seno del fluido tanto en el anolito como el catolito en sus respectivas semiceldas.
5. La celda es isotérmica. En todo caso, se puede suponer que las paredes son totalmente adiabáticas y que no existe generación de calor por efecto joule.
6. La operación de la batería se lleva a cabo bajo condiciones normales de temperatura y presión.
7. En los tanques de almacenamiento no existen reacciones químicas ni electroquímicas.
8. Las medias celdas contienen electrodos donde se llevan a cabo reacciones óxido-reducción
9. La semicelda catódica está ocupada por un cátodo (electrodo) sumamente poroso que permite el flujo del catolito sin la presencia de gradientes de concentración ni de velocidades. En la semicelda anódica se supone el mismo comportamiento.
10. Se considera un total de cinco especies en el catolito y éstas participan en las reacciones catódicas durante la descarga.

Tabla 2.1: Especies disueltas en el catolito

Número	Especies	Salas	Estados de oxidación del vanadio
1	VO^{2+}	$VOSO_4$	+4
2	VO_2^+	$(VO_2)_2SO_4$	+5
3	HVO_3	HVO_3	+5
4	$H_2VO_4^-$	$H_2VO_4^-$	+5
5	H^+	H_2SO_4	+1

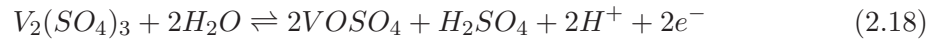
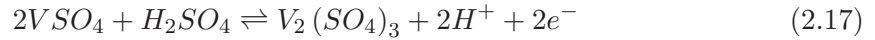
11. Se consideran otras dos especies en el anolito, éstas participan en las reacciones anódicas durante la descarga:

Tabla 2.2: Especies disueltas en el anolito

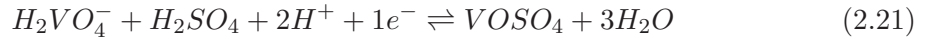
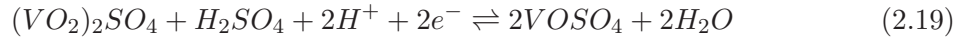
Número	Especies	Salas	Estados de oxidación
6	V^{2+}	VSO_4	+2
7	V^{3+}	$V_2(SO_4)_3$	+3
8	VO^{2+}	$VOSO_4$	+4

12. Además de las siete especies anteriores, se tiene la presencia de iones sulfato (SO_4^{2-}) y de protones (H^+) tanto en el catolito como en el anolito.

13. En el anolito se consideran solamente las semi-reacciones anódicas moleculares siguientes:



14. En el catolito se consideran las semi-reacciones catódicas moleculares siguientes:



15. La única especie que atraviesa la membrana de intercambio iónico es el ion H^+ y está presente tanto en el anolito como en el catolito.

16. Cada reacción electródica se lleva a cabo en el total del volumen del electrodo a su propia rapidez de reacción.

17. Las reacciones químicas son de primer orden respecto a las especies activas de vanadio que reaccionan.

18. No existen pérdidas óhmicas, no existe una resistencia al flujo de los iones en el electrolito y los electrones fluyen libremente a través de los electrodos. La separación de los electrodos respecto al electrolito es óptima y existe una alta conductividad iónica.

19. De acuerdo a las suposiciones y simplificaciones anteriores se pueden concebir tanto a los tanques de almacenamiento como a las semiceldas como sistemas macroscópicos.

2.5. Modelo a resolver

De acuerdo a las simplificaciones anteriores, considerando a las semiceldas y a los tanques como sistemas macroscópicos, se procede a obtener las ecuaciones de balance de los componentes correspondientes para simular el comportamiento de la celda redox de vanadio.

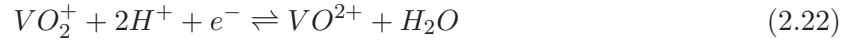
2.5.1. Sistema a modelar

Ahora, el sistema se divide en el anolito y el catolito, en cuyos volúmenes se llevan a cabo los procesos electroquímicos, ver fig. 2.5. En esta figura se anotaron las concentraciones con los subíndices que indican las entradas y las salidas de los componentes durante la descarga.

2.5.2. Reacciones durante la descarga

Primeramente, se reescriben las semi-reacciones en forma iónica y se anotan las expresiones correspondientes para las respectivas velocidades de reacción, tanto para el anolito como para el catolito, durante la descarga de la celda. Cabe señalar que las reacciones catódicas consumen los electrones que liberan las anódicas

semi-reacciones iónicas catódicas



$$R_{VO_2^+} = -k_{[1]} C_{sc}^{VO_2^+} (C_{sc}^{H^+})^2 \quad (2.23)$$

$$R_{VO_2^+} = -R_{VO^{2+}} \quad (2.24)$$

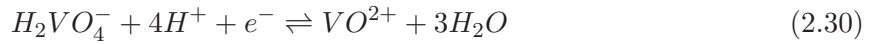
$$R_{VO^{2+}} = +k_{[1]} C_{sc}^{VO_2^+} (C_{sc}^{H^+})^2 \quad (2.25)$$



$$R_{HVO_3} = -k_{[2]} C_{sc}^{HVO_3} (C_{sc}^{H^+})^3 \quad (2.27)$$

$$R_{HVO_3} = -R_{VO^{2+}} \quad (2.28)$$

$$R_{VO^{2+}} = +k_{[2]} C_{sc}^{HVO_3} (C_{sc}^{H^+})^3 \quad (2.29)$$



$$R_{H_2VO_4^-} = -k_{[3]} C_{sc}^{H_2VO_4^-} (C_{sc}^{H^+})^4 \quad (2.31)$$

$$R_{H_2VO_4^-} = -R_{VO^{2+}} \quad (2.32)$$

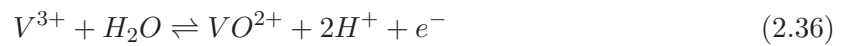
$$R_{VO^{2+}} = +k_{[3]} C_{sc}^{H_2VO_4^-} (C_{sc}^{H^+})^4 \quad (2.33)$$

semi-reacciones iónicas anódicas

La rapidez de reacción que se supone para cada una de las reacciones anódicas es la siguiente:



$$R_{V^{2+}} = -k_{[4]} C_{sa}^{V^{2+}} \quad (2.35)$$



$$R_{V^{3+}} = -k_{[5]} C_{sa}^{V^{3+}} \quad (2.37)$$

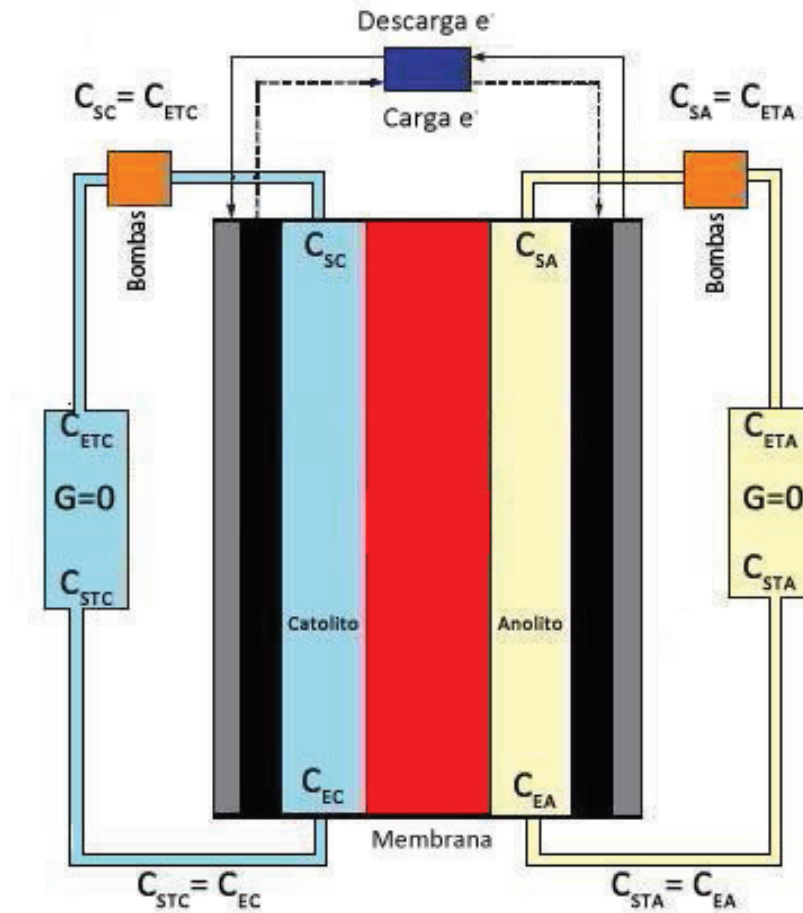


Figura 2.5: Esquema de las semiceldas durante la descarga para obtener los balances de las especies presentes tanto en las medias celdas como en los tanques de almacenamiento.

2.5.3. Balances de materia

La ecuación general de balance de un componente aplicada en los siguientes procedimientos es la siguiente:

$$E + G = S + A_C \quad (2.38)$$

La ecuación 2.38, establece que la masa de un componente que entra o ingresa a un sistema, debe por conservación de masa abandonar dicho sistema o acumularse en el sistema. Esta ecuación contiene cuatro términos: el término E , representa la entrada de materia al sistema, G representa la generación en el sistema, A_c representa a la acumulación en el sistema y S corresponde con la salida de del componente del sistema.

Con base en la relación anterior, se desarrolla un balance de materia para cada una de las especies involucradas tanto en el anolito como en el catolito y sus respectivos tanques de almacenamiento. Para el desarrollo de estos balances, se utilizan las especies mencionadas en las suposiciones 10 y 11, página 27 y la notación dada en la tabla 2.3, página 30, y mostrada en la fig. 2.5.

Tabla 2.3: Notación utilizada para el balance de las especies en celdas y tanques.

Notación	Notación	Descripción
C_{ec}	C_{ea}	Concentración a la entrada del catolito y anolito
C_{sc}	C_{sa}	Concentración a la salida del catolito y anolito
C_{etc}	C_{eta}	Concentración a la entrada del tanque del catolito y anolito
C_{stc}	C_{sta}	Concentración a la salida del tanque del catolito y anolito

Para este trabajo, se desarrollaron ambos tipos de balances (moleculares e iónicos) y se observó que con las ecuaciones moleculares, se requiere un mayor número de ecuaciones de balance para contabilizar a todos los componentes en el sistema mientras que con las especies iónicas solo se requieren los componentes electroactivos relevantes. Por lo que, en el resto de este trabajo solo se hará referencia a las reacciones electródicas escritas en forma iónica, ecuaciones 2.22 a 2.37 página 28.

2.5.4. Balance de VO^{2+}

En esta subsección se aplica el balance de materia para la especie VO^{2+} con el cual se ejemplifican los balances realizados para cada una de las especies presentes en las celdas y los tanques. Considerando el esquema de la celda descrita en la fig. 2.5 página 29, se realiza el balance de materia para la especie VO^{2+} . Se observa que esta especie participa en las 3 reacciones electródicas del catolito, (ver página 28), y estas involucran a las especies $(VO_2)_2SO_4$, HVO_3 y $H_2VO_4^-$.

Definiendo los términos del balance y suponiendo al catolito como el volumen de control, se obtiene la entrada del ion vanadilo al catolito en $\frac{kg-mol}{s}$:

$$E = F_c C_{ec}^{VO^{2+}}$$

La salida del ion vanadilo del catolito en $\frac{kg-mol}{s}$ se define similarmente como:

$$S = F_c C_{sc}^{VO^{2+}}$$

La acumulación se obtiene como la derivada de la cantidad de materia (expresadas en unidades molares) del ion vanadilo en el catolito con respecto al tiempo, que a su vez se evalúa como el producto de la concentración del ion vanadilo a la salida del catolito por el volumen del catolito y considerando que el volumen del catolito no cambia con el tiempo, con lo que se llega a:

$$Ac = \frac{d(VO^{2+})}{dt} = \frac{d(V_c C_{sc}^{VO^{2+}})}{dt} = \frac{V_c d(C_{sc}^{VO^{2+}})}{dt}$$

El término generación corresponde con la velocidad de producción y/o consumo del ion vanadilo en el cátodo y presenta una mayor complicación porque la especie VO^{2+} participa en tres reacciones catódicas que involucran a otras especies: $(VO_2)_2SO_4$, HVO_3 , y $H_2VO_4^-$; por lo tanto, la generación debe escribirse considerando estas reacciones.

Reconociendo que la generación del VO^{2+} esta relacionada con la rapidez de consumo de las especies ya mencionadas, la generación del VO^{2+} queda definida en $\frac{kg-mol}{s}$ como:

$$G = [(k_{[1]} C_{sc}^{VO_2^+} (C_{sc}^{H^+})^2 + k_{[2]} C_{sc}^{HVO_3} (C_{sc}^{H^+})^3 + k_{[3]} C_{sc}^{H_2VO_4^-} (C_{sc}^{H^+})^4)] V_c$$

Por lo tanto, substituyendo y reordenando los términos en la ecuación de balance, ec. 2.38, el balance de VO^{2+} puede reescribirse para definir la variación de la concentración del VO^{2+} en el catolito con respecto al tiempo de la siguiente manera:

$$\frac{d(C_{sc}^{VO^{2+}})}{dt} = \frac{F_c}{V_c}(C_{ec}^{VO^{2+}} - C_{sc}^{VO^{2+}}) + (k_{[1]}C_{sc}^{VO_2^+} + k_{[2]}C_{sc}^{HVO_3}C_{sc}^{H^+} + k_{[3]}C_{sc}^{H_2VO_4^-}(C_{sc}^{H^+})^2)(C_{sc}^{H^+})^2$$

2.5.5. Ecuaciones de balance a resolver

Siguiendo la metodología mostrada para la especie VO^{2+} , se desarrollaron las ecuaciones de balance obtenidas para todas las especies iónicas mostradas en las tablas 2.1 y 2.2, página 27 tanto para el catolito como el anolito y sus respectivos tanques y ahora se muestran:

Ecuaciones de balance de especies iónicas en el catolito

$$\begin{aligned} \frac{d(C_{sc}^{VO^{2+}})}{dt} = \frac{F_c}{V_c}(C_{ec}^{VO^{2+}} - C_{sc}^{VO^{2+}}) + (k_{[1]}C_{sc}^{VO_2^+} + k_{[2]}C_{sc}^{HVO_3}C_{sc}^{H^+} \\ + k_{[3]}C_{sc}^{H_2VO_4^-}(C_{sc}^{H^+})^2)(C_{sc}^{H^+})^2 \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\frac{d(C_{sc}^{VO_2^+})}{dt} = \frac{F_c}{V_c}(C_{ec}^{VO_2^+} - C_{sc}^{VO_2^+}) - k_{[1]}C_{sc}^{VO_2^+}(C_{sc}^{H^+})^2 \quad (2.40)$$

$$\frac{d(C_{sc}^{HVO_3})}{dt} = \frac{F_c}{V_c}(C_{ec}^{HVO_3} - C_{sc}^{HVO_3}) - k_{[2]}C_{sc}^{HVO_3}(C_{sc}^{H^+})^3 \quad (2.41)$$

$$\frac{d(C_{sc}^{H_2VO_4^-})}{dt} = \frac{F_c}{V_c}(C_{ec}^{H_2VO_4^-} - C_{sc}^{H_2VO_4^-}) - k_{[3]}C_{sc}^{H_2VO_4^-}(C_{sc}^{H^+})^4 \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(C_{sc}^{H^+})}{dt} = \frac{F_c}{V_c}(C_{ec}^{H^+} - C_{sc}^{H^+}) - ((2k_{[1]}C_{sc}^{VO_2^+} + 3k_{[2]}C_{sc}^{HVO_3}C_{sc}^{H^+} \\ + 4k_{[3]}C_{sc}^{H_2VO_4^-}(C_{sc}^{H^+})^2)(C_{sc}^{H^+})^2 + \frac{D^{H^+}}{e_m}(C_{sa}^{H^+} - C_{sc}^{H^+})\frac{Am}{V_c} \end{aligned} \quad (2.43)$$

Ecuaciones de balance de especies iónicas en el anolito

$$\frac{dC_{sa}^{V^{2+}}}{dt} = \frac{F_a}{V_a}(C_{ea}^{V^{2+}} - C_{sa}^{V^{2+}}) - k_{[4]}C_{sa}^{V^{2+}} \quad (2.44)$$

$$\frac{dC_{sa}^{V^{3+}}}{dt} = \frac{F_a}{V_a}(C_{ea}^{V^{3+}} - C_{sa}^{V^{3+}}) + k_{[4]}C_{sa}^{V^{2+}} - k_{[5]}C_{sa}^{V^{3+}} \quad (2.45)$$

$$\frac{dC_{sa}^{VO^{2+}}}{dt} = \frac{F_a}{V_a}(C_{ea}^{VO^{2+}} - C_{sa}^{VO^{2+}}) + k_{[5]}C_{sa}^{V^{3+}} \quad (2.46)$$

$$\frac{dC_{sa}^{H^+}}{dt} = \frac{F_a}{V_a}(C_{ea}^{H^+} - C_{sa}^{H^+}) + 2k_{[5]}C_{sa}^{V^{3+}} - \frac{D_H}{e_m}(C_{sa}^{H^+} - C_{sc}^{H^+})\frac{Am}{V_a} \quad (2.47)$$

Ecuaciones de balance de especies iónicas en el tanque del catolito

$$\frac{dC_{stc}^{VO^{2+}}}{dt} = \frac{F_c}{V_{tc}} (C_{sc}^{VO^{2+}} - C_{ec}^{VO^{2+}}) \quad (2.48)$$

$$\frac{dC_{stc}^{VO_2^+}}{dt} = \frac{F_c}{V_{tc}} (C_{sc}^{VO_2^+} - C_{ec}^{VO_2^+}) \quad (2.49)$$

$$\frac{dC_{stc}^{HVO_3}}{dt} = \frac{F_c}{V_{tc}} (C_{sc}^{HVO_3} - C_{ec}^{HVO_3}) \quad (2.50)$$

$$\frac{dC_{stc}^{H_2VO_4^-}}{dt} = \frac{F_c}{V_{tc}} (C_{sc}^{H_2VO_4^-} - C_{ec}^{H_2VO_4^-}) \quad (2.51)$$

$$\frac{dC_{ec}^{H^+}}{dt} = \frac{F_c}{V_{tc}} (C_{sc}^{H^+} - C_{ec}^{H^+}) \quad (2.52)$$

Ecuaciones de balance de especies iónicas en el tanque del anolito

$$\frac{dC_{ea}^{V^{2+}}}{dt} = \frac{F_a}{V_{ta}} (C_{sa}^{V^{2+}} - C_{ea}^{V^{2+}}) \quad (2.53)$$

$$\frac{dC_{ea}^{V^{3+}}}{dt} = \frac{F_a}{V_{ta}} (C_{sa}^{V^{3+}} - C_{ea}^{V^{3+}}) \quad (2.54)$$

$$\frac{dC_{ea}^{VO^{2+}}}{dt} = \frac{F_a}{V_{ta}} (C_{sa}^{VO^{2+}} - C_{ea}^{VO^{2+}}) \quad (2.55)$$

$$\frac{dC_{ea}^{H^+}}{dt} = \frac{F_a}{V_{ta}} (C_{sa}^{H^+} - C_{ea}^{H^+}) \quad (2.56)$$

2.6. Solución del modelo

Mediante una inspección de las ecuaciones, 2.39 a la 2.56, se observa que se trata de un conjunto de 18 ecuaciones diferenciales ordinarias. Dado que dichas ecuaciones representan el cambio de concentración respecto al tiempo para cada una de las especies tanto en las celdas como en los tanques de almacenamiento, todas se tienen que cumplir simultáneamente y dado que se requiere conocer la variación de la concentración de todas las especies con respecto al tiempo, este conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias se debe resolver simultáneamente.

2.6.1. Método de solución

Se debe elegir un método de solución adecuado para resolver este sistema de ecuaciones y por esto se adopta el método numérico Runge-Kutta de cuarto orden (RK4) para la solución del modelo porque es un método genérico para la resolución numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden. El método resuelve numéricamente y de una manera eficiente ecuaciones diferenciales ordinarias con condiciones iniciales. Este método proporciona un error pequeño con respecto a la solución real del problema y es relativamente fácil de programar.

La solución del sistema de ecuaciones iónicas puede obtenerse por medio de la aplicación del método *RK4* a todas las ecuaciones simultáneamente y esta tarea se llevó a cabo de la siguiente manera: Primeramente se comprendió el método numérico, luego se elaboró el diagrama de flujo y finalmente se codificó en diversos lenguajes, como se señala a continuación.

2.7. Implementación del método numérico

La codificación es la traducción del diagrama de flujo del algoritmo a un programa junto con su documentación. Originalmente, el método fue codificado en Pascal, aunque finalmente se adaptó un modelo en Visual Basic debido principalmente al fácil manejo de tablas en excel, a la facilidad de añadirle algunos módulos al programa y a la complejidad encontrada en los balances para el hidrógeno y los sulfatos. El código del programa en su versión Visual Basic se presenta en el apéndice B.

En este modelo, cada módulo alcanza uno de los objetivos de manera directa o indirecta. Con base en las concentraciones de los componentes las subrutinas realizan el balance de los elementos, la cuantificación de la carga, las corrientes anódicas y catódicas, el flujo de hidrógeno, la variación de la concentración de hidrógeno, la evaluación de la ecuación para el ion H^+ , entre otros cálculos que se realizan al final del proceso para ambas medias celdas y tanques de almacenamiento.

2.7.1. Datos de entrada

El programa se escribió de manera que el ingreso de datos sea amigable para el usuario, ya que las condiciones iniciales están previamente definidas en el programa. Los parámetros de la celda también están inicialmente definidas pero el usuario puede modificarlos para definir todos los volúmenes, todos los flujos y todas las concentraciones en la celda.

Los parámetros cinéticos para el modelo, son datos experimentales en su mayoría, exceptuando los valores de las constantes de velocidad de reacción [k] que no están bien determinados aún en la literatura. Sin embargo, se han definido valores aproximados que están en el rango en el que se encuentran dichos valores y el usuario puede modificarlos.

El usuario puede establecer el tiempo de operación de la celda, los intervalos y el tamaño del paso de tiempo para el método numérico. Los intervalos de tiempo y las concentraciones no están limitadas, el programa permite definir los volúmenes del sistema y los flujos.

2.7.2. Salida de datos del programa

Los datos de salida corresponden a las concentraciones de cada una de las especies en función del tiempo tanto para el catolito como para el anolito, así como para sus respectivos tanques de almacenamiento en el proceso de descarga. Esta información se presenta en forma de tablas y gráficas en un archivo de Microsoft Excel generado por el programa. Posteriormente el archivo Microsoft Excel realiza los cálculos de conservación de vanadio, la verificación de la carga eléctrica y la variación de las concentraciones del ion H^+ . A partir de dichas tablas se puede también calcular el voltaje de celda y la corriente eléctrica generada. El voltaje de la celda se calcula como la diferencia del voltaje del ánodo menos el voltaje del cátodo y estos se calculan de acuerdo a la ecuación de Nernst, la cual se ejemplifica para la reacción 2.22, según se muestra a

continuación:

$$E_c = E_c^o + \frac{nRT}{F} \ln\left(\frac{[VO_2^+][H^+]^2}{[VO^{2+}]}\right) \quad (2.57)$$

2.8. Verificación

Una vez que el modelo ha sido desarrollado, este debe ser verificado y validado para tener la certeza de las predicciones hechas con el mismo. Las variables del modelo que son las más susceptibles a los errores en los cálculos son la concentración total de vanadio y de hidrógeno iónico así como la carga iónica total tanto en el catolito como en el anolito. Por lo tanto, es en base a estas variables que se realiza la verificación del modelo.

2.8.1. Conservación de vanadio

Durante los procesos de carga y descarga, la cantidad total de vanadio al igual que la de los otros elementos debe conservarse tanto en el anolito como en el catolito, es decir, la cantidad total de vanadio con que se inicia el proceso debe mantenerse constante durante todo el tiempo simulado.

Para corroborar esta conservación de vanadio se simula el proceso de descarga partiendo de concentraciones iniciales conocidas de vanadio en el catolito (especie VO_2^+) y en el anolito (especie V^{2+}) así como del ion H^+ ver tabla 2.4. Durante la descarga se contabiliza la cantidad total de vanadio en cada electrolito en función del tiempo.

Tabla 2.4: Concentración, volumen y variables iniciales para verificar la conservación del vanadio durante la descarga.

Celda y Especies		Concentración $\frac{kg-mol}{m^3}$ (M)
Catolito	VO^{2+}	0.02
	VO_2^+	1.98
	HVO_3	0.02
	$H_2VO_4^-$	0.02
	H^+	4.1
Anolito	V^{2+}	3.6
	V^{3+}	0.4
	V^{3+}	0.4
	H^+	2.0
Variables	Volumen del catolito	$0.1 m^3$
	Volumen del anolito	$0.1 m^3$
	Flujo del catolito	$0.01 m^3/s$
	Flujo del anolito	$0.01 m^3/s$
	Area de la membrana	$0.0036 m^2$

2.8.2. Conservación de hidrógeno

A partir de las reacciones 2.22, 2.26 y 2.30, se puede constatar la importancia del ion hidrógeno en la celda y la influencia que puede tener en los resultados de simulación del proceso de descarga. Estequiométricamente, el ion H^+ tiene un efecto importante en la variación de las concentraciones de la celda.

2.9. Aplicación del modelo

Una vez que el modelo ha sido verificado, este se puede utilizar para simular el comportamiento de la pila de vanadio y con base en esto se podrá ganar conocimiento útil para la construcción de una versión experimental.

2.9.1. Concentraciones durante la descarga

Este modelo permite simular la variación en la concentración de las especies electroactivas durante el proceso de descarga. Para observar el cambio de concentración primeramente se introducen las concentraciones iniciales de las especies tanto en el catolito como en el anolito, éstos valores están de acuerdo a lo reportado en la literatura científica [27] y dichas condiciones están expuestas en la tabla 2.4.

2.9.2. Efecto de la relación volumen del tanque a flujo de electrolito sobre la corriente eléctrica

Las pruebas realizadas para simular el efecto de la relación del volumen de la celda a flujo del electrolito se presentaran de dos maneras, variando solamente los flujos que circulan en la celda y posteriormente variando el cociente entre el volumen de los tanques y el volumen de las celdas.

2.9.3. Efecto de las constantes cinéticas sobre la corriente eléctrica

Los parámetros mas importante pueden ser las constantes de velocidad de reacción $k_{[1]}$, $k_{[2]}$.. $k_{[5]}$. Los valores propuestos para cada una de las reacciones redox que se llevan a cabo se encuentran en el rango de 10^{-7} a $1.00 \frac{s(kg-mol)}{m^3}$.

Capítulo 3

Resultados y análisis de resultados

En este capítulo se presentan los resultados y el análisis de resultados que se obtienen en la verificación y respuesta del modelo.

3.1. Consistencia del modelo

Con objeto de definir una corrida estándar para verificar la simulación de la descarga de la pila, se eligieron un conjunto de condiciones iniciales y parámetros del modelo los cuales se presentan en la tabla 3.1, donde se utiliza $[A] = \frac{kg-molH^+}{m^3 \cdot s}$.

Tiempo inicial t_0	0	$C_{ec}^{VO^{2+}}$	0.02 M	$C_{sc}^{VO^{2+}}$	0.02 M
Tiempo final t_f	3600	$C_{ec}^{VO_2^+}$	1.98 M	$C_{sc}^{VO_2^+}$	1.98 M
Tamaño de paso (h)	10	$C_{ec}^{HVO_3}$	0.02 M	$C_{sc}^{HVO_3}$	0.02 M
Volumen catolito	$0.1m^3$	$C_{ec}^{H_2VO_4^-}$	0.02 M	$C_{sc}^{H_2VO_4^-}$	0.02 M
Volumen tanque catolito	$10m^3$	$C_{ec}^{H^+}$	4.1 M	$C_{sc}^{H^+}$	4.1 M
Volumen anolito	$0.1m^3$	$C_{ea}^{V^{2+}}$	3.6 M	$C_{sa}^{V^{2+}}$	3.6 M
Volumen tanque anolito	$10m^3$	$C_{ea}^{V^{3+}}$	3.6 M	$C_{sa}^{V^{3+}}$	0.4 M
Flujo de catolito	$0.01 m^3/s$	$C_{ea}^{VO^{2+}}$	0.02 M	$C_{sa}^{VO^{2+}}$	0.02 M
Flujo de anolito	$0.01 m^3/s$	$C_{ea}^{H^+}$	2.0 M	$C_{sa}^{H^+}$	2.0 M
Area de la membrana	$0.0036 m^2$	$k_{[1]}$	9.0E-04	$k_{[2]}$	1.0E-05
Espesor de la membrana	$0.00025 m^2$	$k_{[3]}$	1.0E-05	$k_{[4]}$	1.0E-04
C. de difusión de H^+ en membrana	5.06 E-11	$k_{[5]}$	1.0E-05	$k_{[1]}$	$[\frac{A^{-2}}{s}]$
		$k_{[2]}$	$[\frac{A^{-3}}{s}]$	$k_{[3]}$	$[\frac{A^{-4}}{s}]$
		$k_{[4]}$	$[\frac{1}{s}]$	$k_{[5]}$	$[\frac{1}{s}]$

Tabla 3.1: Condiciones y parámetros para la simulación de la descarga de la pila.

La verificación del modelo se da a partir de los resultados que se obtienen respecto a la conservación del vanadio, al comportamiento de las cargas anódicas y catódicas y a los cambios de concentración del ion H^+ en la pila durante el proceso de descarga.

3.1.1. Conservación del vanadio

A través de la observación de la química de la celda (ver ecuaciones 2.22 a 2.37 página 28) se puede apreciar que las concentraciones de las especies del vanadio son variables mutuamente dependientes. Además, en el cálculo de la cantidad total de vanadio en el catolito o en el anolito, se acumulan todos los posibles errores en las soluciones de las ecuaciones y los cálculos hechos por el modelo. Por lo tanto, se puede utilizar al modelo para calcular la cantidad total de vanadio en el anolito y en el catolito para verificar la conservación del vanadio. Usando las condiciones dadas en la tabla 3.1 se utilizó al modelo para calcular la cantidad total del vanadio en el catolito, y la cual se muestra en la fig. 3.1.

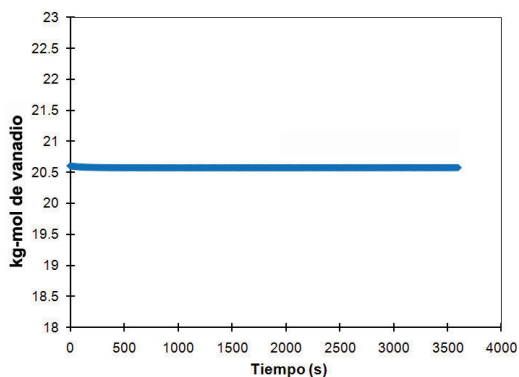


Figura 3.1: Cantidad de vanadio total presente en el catolito en función del tiempo durante la descarga.

Similarmente, en la fig. 3.2 se muestra la cantidad total de vanadio en el anolito, también bajo las mismas condiciones ya señaladas

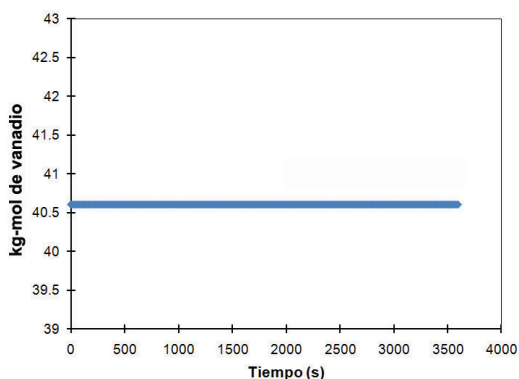


Figura 3.2: Cantidad de vanadio total presente en el anolito en función del tiempo durante la descarga.

En la figura 3.1 se observa que la cantidad total de vanadio se mantiene constante para todo el tiempo simulado y que el valor corresponde con la cantidad total inicial del mismo. Dicha cantidad corresponde a 20.60 kg-mol de vanadio en el catolito a lo largo de todo el tiempo simulado.

A su vez en el anolito esta variable se mantiene constante durante la descarga, a un valor de 40.50 kg-mol de vanadio, el cual también corresponde con la cantidad inicial. Esta constancia en las cantidades totales de vanadio en la celda son un claro indicativo de que el vanadio se conserva de acuerdo a las predicciones de este modelo. Dado que el vanadio no se pierde ni se genera en el sistema permite afirmar que se cumple la ley de la conservación de la materia en el caso del vanadio. Considerando que en el cálculo de las concentraciones totales de vanadio intervienen las concentraciones de todas las especies de vanadio consideradas y que éstas fueron calculadas numéricamente, se puede decir que los errores asociados a los cálculos fueron suficientemente pequeños y no afectaron la convergencia del modelo. Esta convergencia del modelo también permite afirmar que la elección del método numérico del RK4 fue adecuada al igual que el algoritmo que el modelo implementa. Por lo tanto, se da por sentado que el modelo queda verificado en cuanto a la conservación de todas las especies que involucran al vanadio.

3.1.2. Concentración de hidronio

Todas las especies de vanadio y sus ecuaciones de balance están íntimamente relacionadas con el ion hidronio y sus respectivas ecuaciones de balance tanto en el anolito como en el catolito. Por lo tanto, se puede especular que las predicciones de las concentraciones del ion hidronio en el anolito y en el catolito que el modelo hace quedan también verificadas. La concentración de hidrógeno en el anolito y en el catolito estimadas por el modelo utilizando las condiciones dadas en la tabla 3.1, se muestran en la figura 3.3.

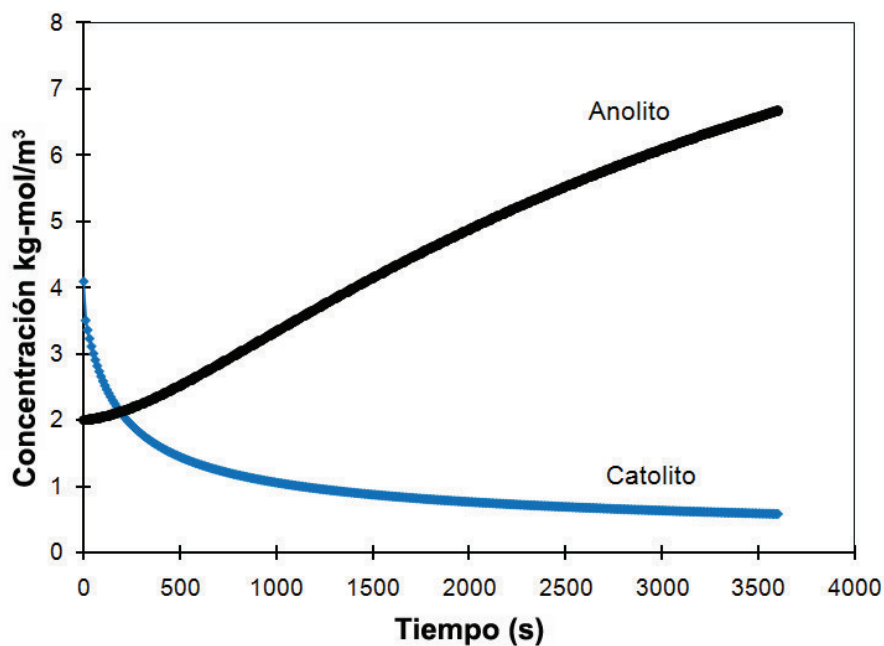


Figura 3.3: Concentración de hidronio con respecto al tiempo en el catolito y en el anolito.

En la figura 3.3 se observa que la concentración de hidronio en el catolito disminuye con el tiempo y esta curva tiene la apariencia de ser una exponencial decreciente. El valor inicial de esta curva es de 4.1 M y tiende a un valor cercano a 0.5 M. Esta disminución de la concentración del hidronio en el catolito obedece al consumo del mismo como se ve en las reacciones 2.22,

2.26 y 2.30, página 28, que ocurren durante la descarga en el catolito. Si estas reacciones se llevasen a totalidad la concentración final del ion hidronio sería de 0.14 M. Esta cantidad no se llega a alcanzar porque el tiempo de simulación es menor que el tiempo requerido para llegar a este valor. Sin embargo la tendencia mostrada por esta curva parece indicar que esto puede ocurrir. La concentración del hidronio en el anolito aumenta con una tendencia casi lineal a partir de la concentración inicial. Este aumento se debe a que una vez que parte del V^{2+} ha sido parcialmente oxidado a V^{3+} , este también se oxida a VO^{2+} como se ve en la reacción 2.36 página 28. Si las reacciones se llevaran a cabo totalmente se esperaría una concentración final de 9.2 M, valor al cual tiende esta curva si el tiempo de simulación fuera mayor. Para tiempos inferiores a 200 segundos la concentración en el catolito es mayor que en el anolito y posteriormente la concentración del anolito es mayor que la del catolito por lo tanto hay un momento en el que las concentraciones fueron iguales en ambas celdas y esto ocurre cerca de los 200 segundos.

3.1.3. Flujo de hidronio hacia el catolito

El flujo de hidronio a través de la membrana hacia el catolito calculado por el modelo, utilizando las condiciones dadas en la tabla 3.1, se muestra en la figura 3.4.

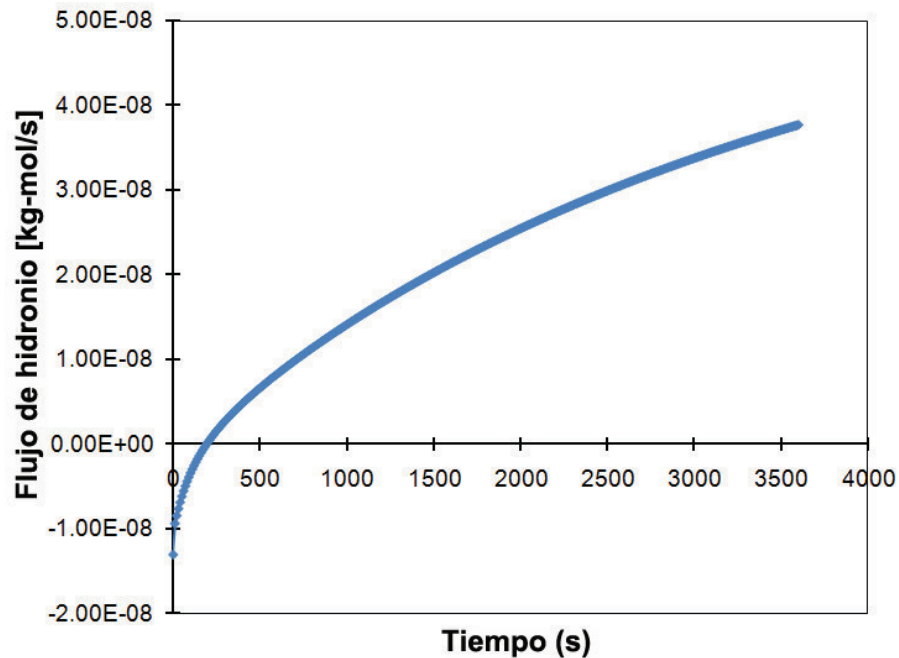


Figura 3.4: Flujo de hidronio a través de la membrana en función del tiempo.

En la fig. 3.4 se observa que el flujo de hidronio hacia el catolito es negativo para tiempos inferiores a 200 segundos y posteriormente es positivo, con una tendencia creciente. Cabe recordar que el flujo de hidronio se calcula con base en la diferencia de concentraciones entre el anolito y el catolito, esta expresión corresponde con el último término de las ecuaciones que describen la concentración del hidronio tanto en el catolito como en el anolito, ver ecuaciones 2.43 y 2.56 página 32.

Un valor negativo para el flujo corresponde con una salida de hidronio del catolito mientras que un valor positivo corresponde con una entrada. Considerando la primera ley de Fick, misma

que se utilizó en el transporte de hidronio a través de la membrana, el flujo negativo de hidronio corresponde con un transporte de hidronio del catolito al anolito a tiempos menores a 200 segundos y el flujo positivo corresponde con un transporte de hidronio del anolito al catolito a tiempos mayores a 200 segundos. No obstante, debe señalarse que debido a que el flujo de hidronio es muy pequeño no se aprecia un impacto de esta variable en las concentraciones del hidronio en el catolito y en el anolito.

3.1.4. Densidad de corriente eléctrica durante la descarga

Con base en las condiciones presentadas en la tabla 3.1, se utilizó el modelo para predecir las densidades de corriente anódica y catódica y éstas se presentan en la figura 3.5.

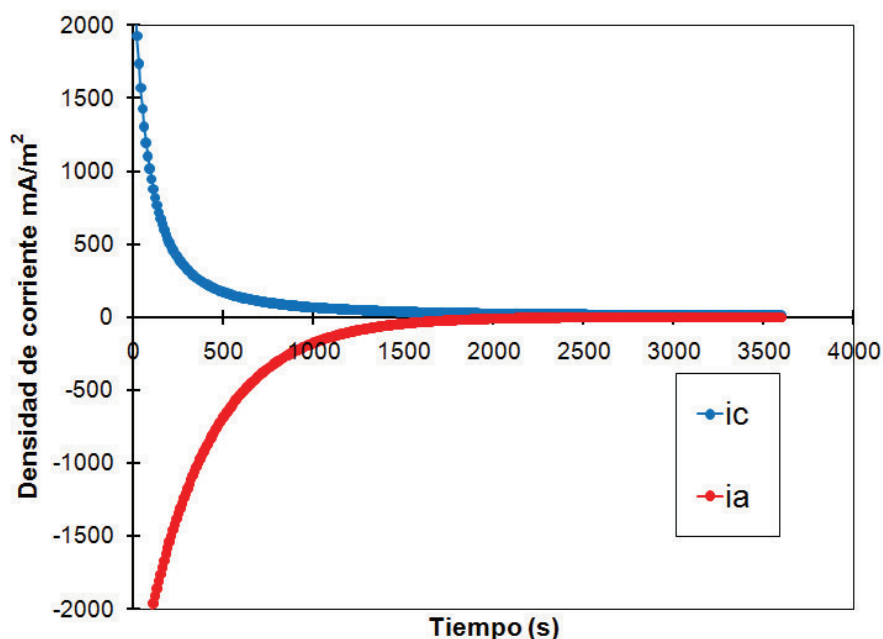


Figura 3.5: Densidades de corriente anódica (i_a) y catódica (i_c) en función del tiempo durante la descarga.

En la figura 3.5 se observa que tanto la corriente catódica como la corriente anódica decaen exponencialmente en magnitud con el avance del tiempo y luego tienen un comportamiento aparentemente asintótico. Este comportamiento asintótico se manifiesta a partir de los 1500 segundos para ambas corrientes. Esta disminución a tiempos cortos tiene una alta velocidad y a tiempos mayores una menor velocidad. Al inicio del proceso de descarga, inicialmente las concentraciones de las especies VO^{2+} en el catolito y V^{2+} en el anolito tienen una alta concentración; y dado que la corriente eléctrica es proporcional a la concentración, se observa que a mayor concentración se da una mayor densidad de corriente. Por esta razón a bajas concentraciones se presentan bajas densidades de corriente como se puede corroborar a partir de las leyes de Faraday.

3.2. Cambios de concentración durante la descarga

Utilizando los datos de una corrida estándar, ver tabla 3.1, se hizo que el modelo calculara los cambios de concentración para las especies más importantes presentes tanto en el catolito (VO^{2+} , VO_2^+ , H^+) como en el anolito (V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+}).

3.2.1. Concentraciones en el catolito

Las concentraciones de VO^{2+} , VO_2^+ y H^+ en el catolito calculadas por el modelo durante la descarga en función del tiempo se muestran en la fig. 3.6.

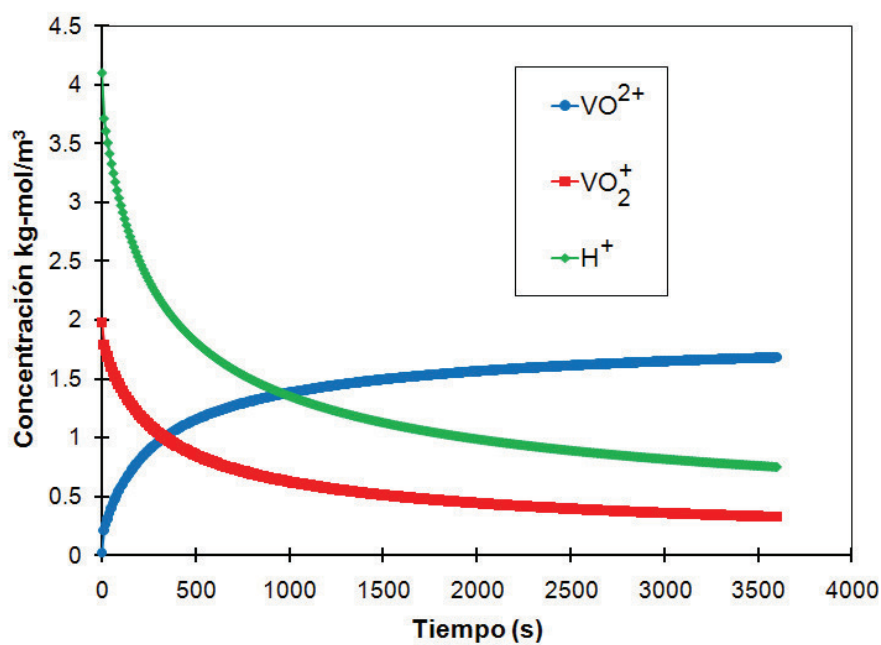


Figura 3.6: Concentración de VO^{2+} , VO_2^+ y H^+ en el catolito en función del tiempo.

En la fig. 3.6 se aprecia que la especie VO_2^+ disminuye su concentración de manera acelerada y luego asintótica con el tiempo hasta que se consumió un 90 %. Por otra parte, la especie VO^{2+} presenta un incremento desde 0.02 M hasta 1.7 M en 3600 s. Simultáneamente a ese incremento, la concentración del ion H^+ en el catolito también decrece inicialmente muy rápido y después lentamente. El comportamiento de las especies VO^{2+} , VO_2^+ y el ion H^+ se puede explicar con base en la ecuación 2.22 página 28, en la cual se ve que se consumen VO_2^+ y H^+ , y se genera VO^{2+} de manera simultánea durante la descarga. Dado que la ecuación 2.22 establece que por cada mol de la especie VO_2^+ que se consume se genera una mol de la especie VO^{2+} , es de esperarse una geometría similar en las curvas que corresponden a dichas especies. Esta reacción también permite explicar porqué la velocidad de consumo del hidronio es más acentuada que la del VO_2^+ , dado que se consumen dos moles de H^+ por cada mol de este compuesto.

3.2.2. Concentraciones en el anolito

Utilizando los mismos datos arrojados de la simulación utilizada para la construcción de las gráficas anteriores, ahora se presentan las concentraciones de V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} y el ion H^+ en el anolito durante la descarga en función del tiempo en la figura 3.7.

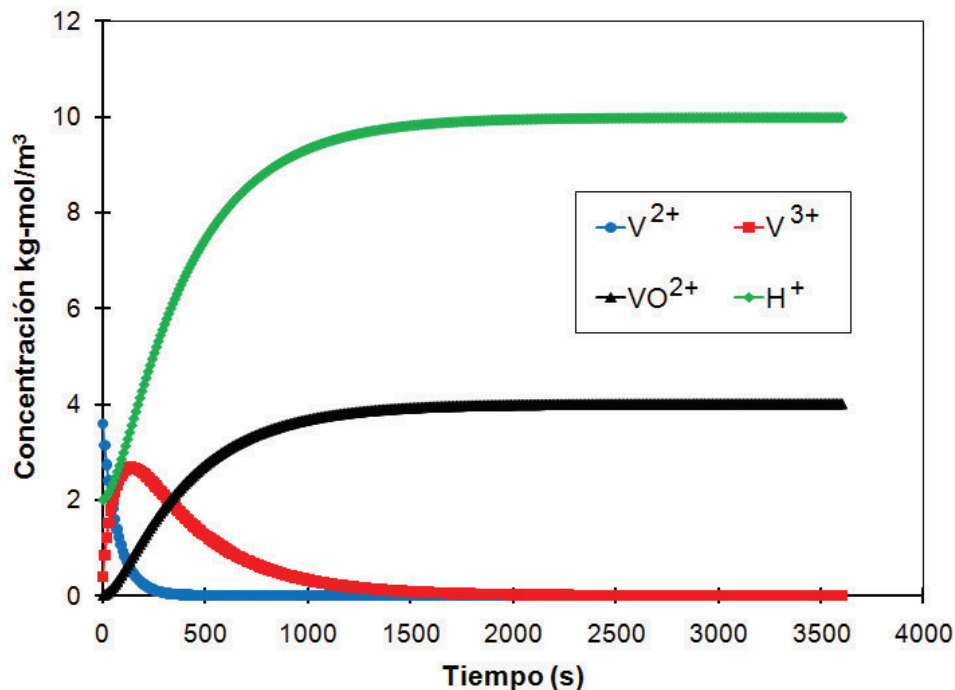


Figura 3.7: Concentración de V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} y el ion H^+ en el anolito en función del tiempo.

En la fig. 3.7 se puede observar que la concentración de la especie V^{2+} decrece rápidamente tendiendo a cero en un tiempo relativamente corto (200 s). Por su parte la concentración de la especie V^{3+} aumenta hasta alcanzar un máximo a alrededor de los 200 s y posteriormente tiende a cero a partir de los 1000 segundos. El comportamiento de las curvas para las especies V^{2+} y V^{3+} se puede explicar con base en la ecuación 2.34: por cada mol de la especie V^{2+} que se consume se genera una mol de la especie V^{3+} . Por lo tanto, es evidente que al consumirse el V^{2+} aparece el V^{3+} . A partir de la ec. 2.36 se ve que la especie V^{3+} se consume también según la segunda reacción (ec. 2.36 página 28) para generar a la especie VO^{2+} . Esta generación y consumo de la especie V^{3+} se observa en la figura 3.7, en donde el punto de inflexión en la curva corresponde a 200 segundos aproximadamente para estas condiciones de simulación.

El comportamiento del ion H^+ se puede explicar a partir de la reacción 2.36 en donde por cada mol de la especie V^{3+} que se genera se generan dos moles del ion H^+ . Dichos moles generados se suman a los iones presentes al inicio de la simulación y así la concentración de hidronio aumenta hasta llegar a los 9.6 M, cantidad teórica aplicable para cuando las reacciones se llevan a cabo en su totalidad.

3.2.3. Efecto de las constantes de rapidez

El efecto de las constantes de rapidez se presenta mediante una comparación hecha entre dos simulaciones. En la primera simulación se utiliza un conjunto de constantes de rapidez dadas y en la segunda simulación se utilizan estos mismos datos, variando solamente la primera constante de rapidez, $k_{[1]}$ desde un valor de $1 \cdot 10^{-4}$ para la simulación I a $9 \cdot 10^{-4}$ para la simulación II, como se muestra en la fig. 3.8 donde se presentan cuatro curvas que corresponden a las especies VO^{2+} y VO_2^+ .

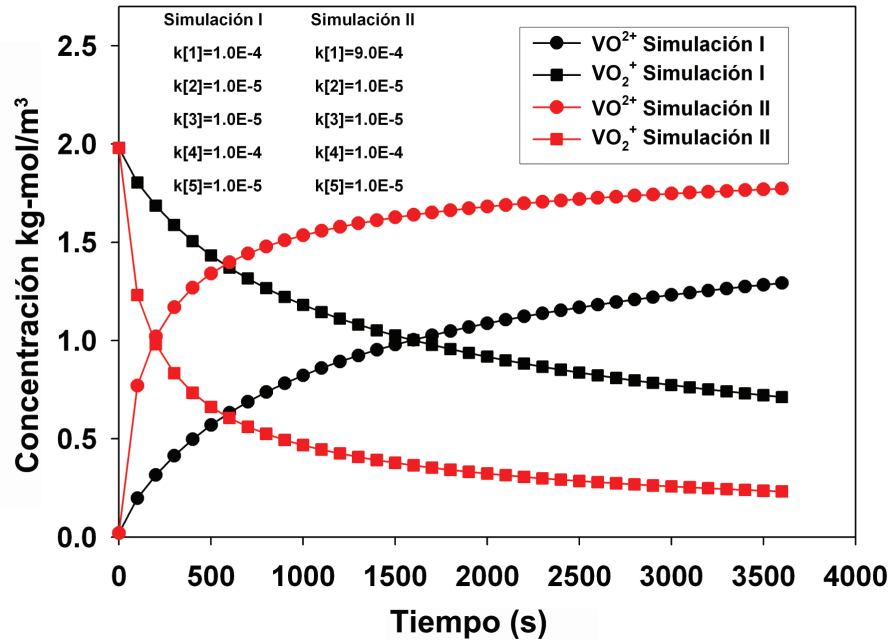


Figura 3.8: Efecto de las constantes de rapidez sobre las concentraciones de VO^{2+} y VO_2^+ en el catolito durante la descarga en función del tiempo.

Para ambas simulaciones, las curvas que describen a la especie VO^{2+} presentan un comportamiento creciente, mientras que las curvas que describen a la especie VO_2^+ presentan un comportamiento decreciente. Cabe mencionar que dado que la constante $k[1]$ es 9 veces más grande en la simulación II que en la simulación I, es de esperarse que en la simulación II se de una mayor velocidad de la reacción 2.22 de la página 28, la cual se puede asociar a un mayor cambio de concentración. En la figura 3.8 se observa que el consumo de la especie VO_2^+ en la simulación II es mayor que en la simulación I. Además, la concentración de la especie VO^{2+} en la simulación II es mayor que la de la simulación I para los tiempos simulados. También se puede observar que la intersección de las curvas para la simulación I se presenta a tiempos más largos que el de la intersección de las curvas para la simulación II, lo que implica que las concentraciones se igualan a menor tiempo para la simulación II. Esto se puede deber a que la descarga en la simulación II es más rápida que en la simulación I y esto fue causado por el cambio en la constante de velocidad de reacción, $k[1]$. A mayor rapidez de reacción, mayor generación de VO^{2+} y mayor consumo de VO_2^+ a un menor tiempo de descarga.

3.2.4. Efecto de la acidez en el catolito

Uno de los parámetros más importantes en la operación de la pila de vanadio es la concentración de ácido en el catolito por lo tanto en esta sección se analiza su efecto sobre la concentración del VO^{2+} y sobre el voltaje de descarga en función del estado de carga de la pila. En la tabla 3.1 se presentaron los datos que se utilizan para una corrida estándar y para estas simulaciones solo se varían las concentraciones del hidronio utilizando 2.1 M y 4.1 M de H^+ .

Efecto de la acidez en el catolito sobre la concentración de VO^{2+}

La fig. 3.9 muestra el efecto de la concentración del H^+ en el catolito, particularmente sobre la concentración de la especie VO^{2+} . Esta figura fue construida con base en los datos presentados en la tabla 3.1 página 36 y modificando las concentraciones de ácido de 2.1 a 4.1 M de una simulación a otra.

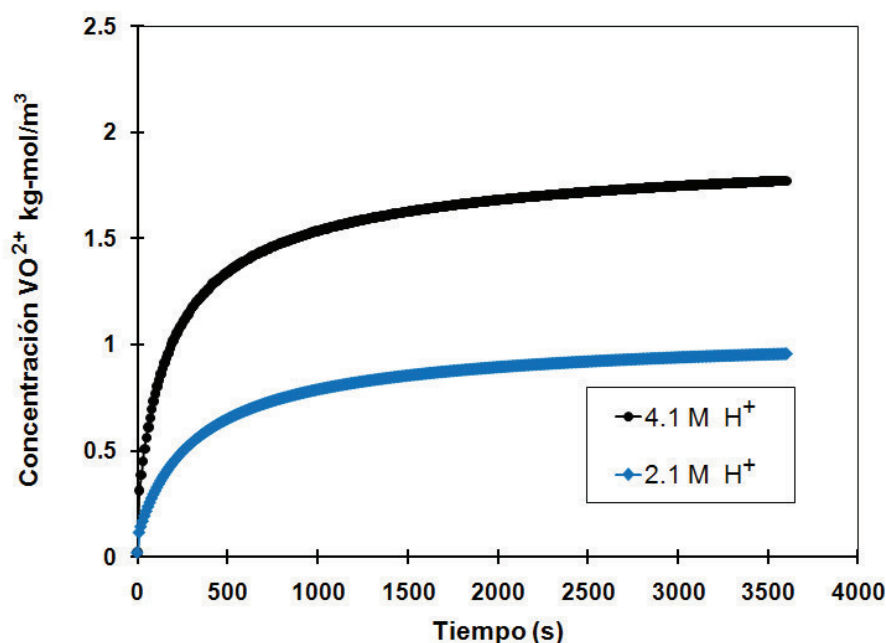


Figura 3.9: Efecto de la concentración de hidronio en la concentración de la especie VO^{2+} durante la descarga.

En la figura 3.9 se observa una tendencia creciente inicialmente de alta velocidad y posteriormente una tendencia de baja velocidad de cambio, como ocurre con las curvas de concentración y que ya ha sido debidamente explicada, además se observa que la curva correspondiente a una mayor acidez presenta una mayor concentración de VO^{2+} que la curva que tiene menos acidez. Es decir que a mayor acidez en el catolito mayor generación de la especie VO^{2+} . A partir de la observación de la reacción 2.22 se ve que dos moles del ion hidronio producen una mol de la especie VO^{2+} ; es decir el hidronio se comporta como el reactivo limitante en este proceso. Por lo tanto, una disminución de la concentración de hidrógeno tiene un efecto negativo en la eficiencia de la descarga como lo denota la menor cantidad de producto (VO^{2+}). Por estas razones en la literatura [3,4] se ha señalado que la concentración del ácido debe ser el doble de la del vanadio.

Efecto de la acidez en el catolito sobre el voltaje de descarga

Tomando los mismos datos utilizados para la figura anterior se estudio el efecto de la concentración de ácido sobre el voltaje de descarga de la pila en función del estado de descarga, dicho efecto se presenta en la figura 3.10.

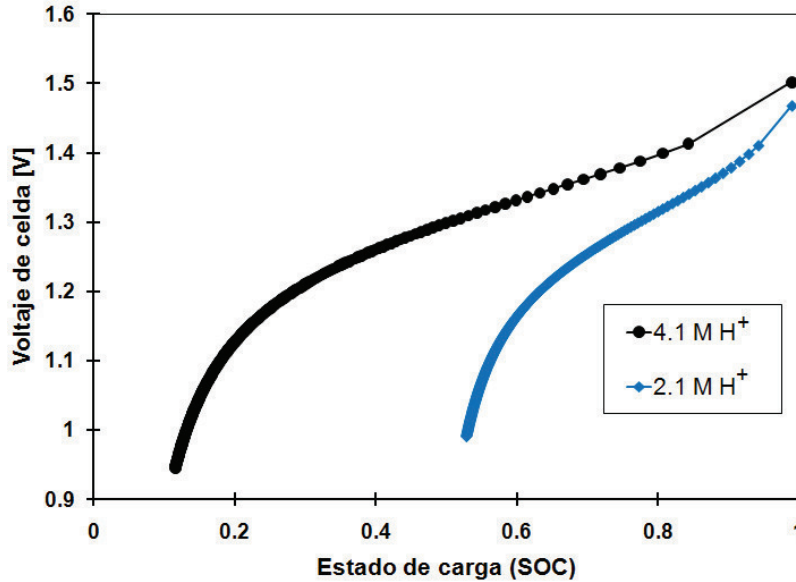


Figura 3.10: Efecto de la concentración de hidronio sobre el voltaje de descarga.

En la fig 3.10, se puede observar que a mayor estado de carga (mayor disponibilidad de carga) se tiene un mayor voltaje y que este voltaje es aun mayor a una elevada concentración de ácido. El voltaje de descarga depende, según la ecuación Nernst (ver ecuación 2.57 página 34) del cociente que se tiene entre las especies reducidas y las oxidadas y la concentración de ácido; de manera que a mayor estado de carga (ver ecuación 1.21 página 13) se espera un mayor voltaje catódico y por lo tanto de la celda como se observa en la figura 3.10. Esta ecuación también explica que al aumentar la concentración de ácido se da un aumento de la diferencia de potencial en la celda. Esto refuerza aún mas la noción de que la concentración del ácido en el catolito es sumamente importante para la adecuada operación de la pila.

3.2.5. Efecto del volumen del tanque sobre las curvas de concentración de VO^{2+} y VO_2^+

El efecto del volumen de los tanques sobre la concentración de las especies VO^{2+} y VO_2^+ durante la descarga en función del tiempo se muestra en la fig. 3.11, la cual fue construida utilizando los datos expuestos en la tabla 3.1, página 36. Cabe mencionar que el volumen del catolito es de 0.1 m^3 y que el flujo a través del catolito y anolito es de $0.01 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]$.

En esta figura se puede observar que los puntos de inflexión de las curvas de concentración de la especie VO^{2+} durante la descarga se dan a mayor tiempo y a menores concentraciones conforme se aumenta el volumen del tanque de catolito y de anolito en la celda.

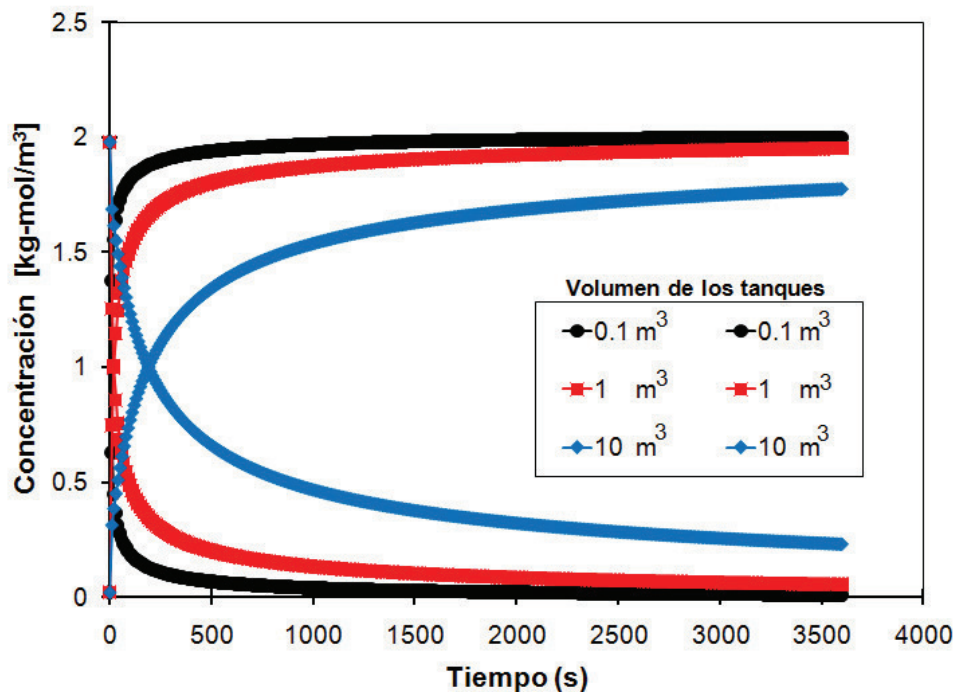


Figura 3.11: Efecto del volumen de los tanques sobre las concentraciones de las especies VO_2^+ y VO^{2+} en función del tiempo.

Al mismo tiempo se tiene una correspondencia con los puntos de inflexión de la especie VO_2^+ la cual también se da a mayores tiempos y a mayores concentraciones al aumentar el volumen del tanque del catolito y el anolito. Estas tendencias indican claramente que el disponer de un tanque mas grande es decir con mayor cantidad de especie electroactiva permitirá que la pila descargue durante un mayor tiempo con un mayor voltaje, al tener una mayor concentración de estas especies electroactivas, las cuales generan el voltaje en el cátodo. Por consiguiente a un menor volumen del tanque, estas especies se generan y se consumen rápidamente y se tendrá un tiempo menor de descarga de la pila.

3.2.6. Efecto del volumen del tanque sobre el voltaje de descarga

Utilizando los resultados generados durante las simulaciones de la figura 3.11, se estudió el efecto del volumen de los tanques de catolito y anolito sobre el voltaje de celda en función del estado de carga simulando tres volúmenes de tanque, que corresponden a 10 m³, 1 m³ y 0.1 m³, tanto para el tanque del catolito como del anolito y manteniendo los parámetros restantes constantes y estos resultados se presentan en la figura 3.12. En esta figura se han dibujado flechas indicando las condiciones para 100 segundos de tiempo de descarga para cada una de las curvas.

Como puede apreciarse en la figura 3.12 las curvas están muy cercanas indicando que no hay una gran variación del voltaje en función del estado de carga cuando se usan distintos volúmenes de tanque de catolito y anolito. Esto puede ser una ventaja desde el punto de vista operativo de la pila dado que sugiere que se pueden utilizar volúmenes menores o mayores con poco demérito

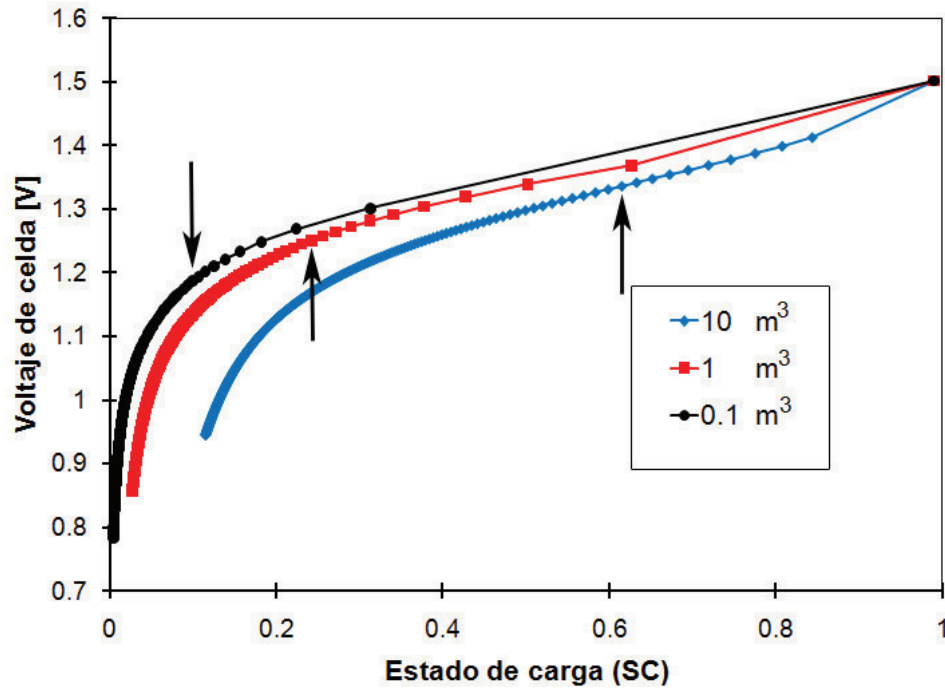


Figura 3.12: Efecto del volumen del tanque de catolito y anolito sobre el voltaje de celda en función del estado de carga.

en el voltaje de la pila. En la figura 3.12 se puede observar que para un tiempo de descarga dado (100 segundos indicado por las flechas), a mayor volumen del tanque se tiene un mayor estado de carga (mayor disponibilidad de carga en la pila) y un mayor voltaje en la celda. Por lo tanto mientras más volumen de electrolito se tenga se tiene una mayor disponibilidad de carga y un mayor voltaje en la celda a un tiempo dado.

3.2.7. Efecto del flujo en las celdas sobre el voltaje de celda

Utilizando los datos expuestos en la tabla 3.1, se estudió el efecto del flujo del catolito y anolito a través de la celda sobre el voltaje de celda en función del estado de carga. Este efecto se evaluó utilizando tres flujos en la pila 0.001, 0.0001 y 0.00001 [$\frac{m^3}{s}$], un volumen de catolito y anolito de 0.1 [m^3] y manteniendo el resto de los parámetros constantes. Bajo estas condiciones se tuvieron 100, 1000 y 10000 segundos de tiempos de residencia, respectivamente. El resultado de dichas simulaciones se presenta en la figura 3.13.

En dicha figura se observa que a mayor flujo, menor tiempo de residencia, se tiene un menor estado de carga y un menor voltaje y que a menor flujo se tiene un mayor estado de carga y un mayor voltaje de celda. Con este resultado se confirma que a mayor flujo se descarga más rápidamente la pila y que probablemente se tenga mayor densidad de corriente eléctrica disponible.

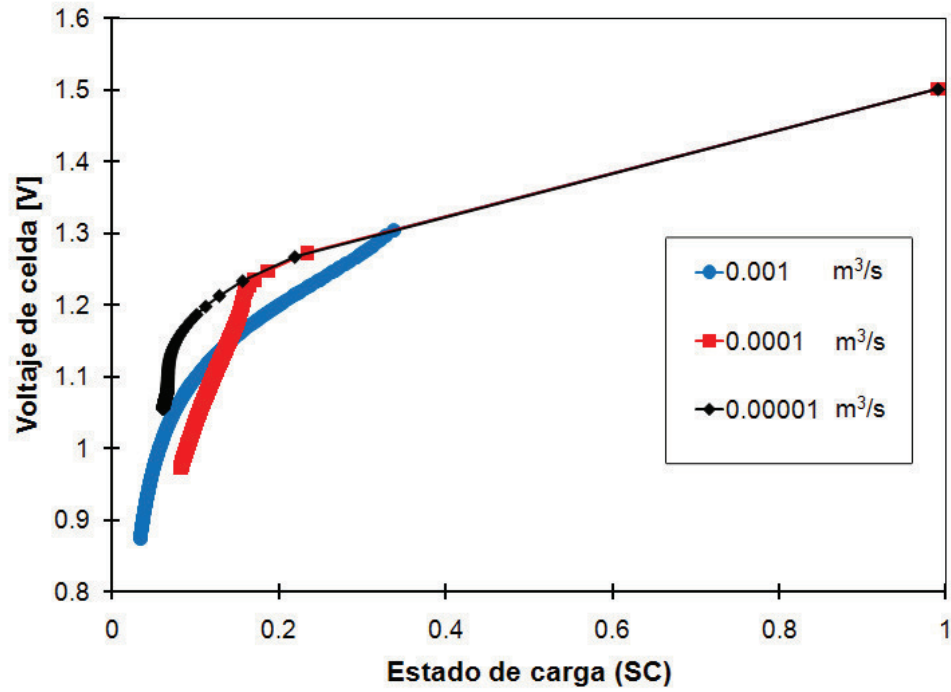


Figura 3.13: Efecto de los flujos sobre el voltaje de celda en función del estado de carga.

Finalmente, a partir de esta gráfica se puede decir que a mayor tiempo de residencia la pila se descargara mas lentamente y se podrá disponer de mayor voltaje pero con menor corriente.

Conclusiones

En este trabajo se pudo simular una batería de flujo redox de vanadio con base en una percepción macroscópica. El modelo matemático permite simular las concentraciones de las especies de la pila, el flujo de hidrógeno en la membrana, la densidad de corriente y el voltaje, en función del tiempo de descarga y del estado de carga de la pila. Aunque el modelo es macroscópico y se usaron parámetros cinéticos estimados fue posible verificar el modelo con base en la conservación del vanadio, tanto como en el catolito como en el anolito. Con base en las predicciones obtenidas con este modelo se llegaron a las siguientes conclusiones:

- Se pudo comprobar que la concentración del hidronio (H^+) tanto en el catolito como el anolito es un parámetro crítico para la operación de la batería redox de vanadio.
- El modelo considera el flujo de hidronio a través de la membrana aunque este flujo no altera considerablemente las concentraciones de ácido en el catolito ni en el anolito.
- Las constantes cinéticas tienen un efecto significativo en las curvas de concentración y por consecuencia en el voltaje y la densidad de corriente de la celda y por lo tanto deberán determinarse posteriormente.
- Aumentando el volumen de los tanques de catolito y anolito simultáneamente se tiene un mayor voltaje de descarga para un mismo tiempo de descarga.
- Aumentando el flujo en las celdas se tiene una descarga de la pila más rápida y con una mayor densidad de corriente.

Bibliografía

- [1] World Future Energy Summit (WFES) 2011.
- [2] Congreso Europeo de Redes Inteligentes 2010.
- [3] Modeling of a vanadium redox flow battery electricity storage system. PhD Thesis EPFL, no 4277 (2009).
- [4] E. Cadenas, W. Rivera, Análisis Estadístico de Mediciones de la Velocidad del Viento. Simposio de Metrología, Querétaro México 2008.
- [5] Energías renovables para el desarrollo sustentable en México, 2006 Secretaria de energía.
- [6] Capacidad de generación y energía generada. CFE Informe anual 2009.
- [7] Guillen Sánchez et al. La severidad de la cenicilla del mango y su relación con las emisiones de ceniza de una central termoeléctrica. Revista Mexicana de Fitopatología Volumen 22, Numero 1, 2004.
- [8] Martin Diego Rodriguez, Diario La Jornada, miércoles 20 de junio de 2007.
- [9] L.H.Thaller, US Patent 3996064(1975).
- [10] J.Giner, L.Swette,K.Cahill, Screening of redox couples and electrode materials, Contract report for NASA, Lewis Research Centre NASA-19760 (1976).
- [11] M.Warshay, L.O.Wright, J.Electrochem.Soc. 124 (1977) 173–177.
- [12] N.Hagedorn, M.A.Hoberecht, L.H.Thaller, NASA redox cell stacks hunt current, pumping power,and cell performance trade offs,T.Report DOE/NASA/12726-11 NASATM-82686 (1982).
- [13] A.Pelligri, P.M.Spaziente, GBPatent 2030349 (1978).
- [14] E.Sum, M.Rychcik, M.Skyllas-Kazacos, J.Power Sources 16 (1985)85–95.
- [15] E.Sum, M.Skyllas-Kazacos, J.Power Sources 15 (1985) 179–190.
- [16] F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos, Journal of Power Sources, 189 (2009) 1212-1219.
- [17] M. Rychick, M. Skyllas Kazacos, J. Power Sources 22(1988)59.
- [18] A.A. Shah, M.J. Watt-Smith, F.C. Walsh, Electrochimica Acta, 53 (2008) 8087-8100.

- [19] M. Schreiber, M. Harrer, A. Whitehead, H. Bucsich, M. Dragschitz, E. Seifert, P. Tymciw, *Journal of Power Sources*, In Press, Corrected Proof.
- [20] T. Sukkar, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Membrane Science*, 222 (2003) 235-247.
- [21] S.C. Chieng, M. Kazacos, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources*, 39 (1992) 11-19.
- [22] C. Jia, J. Liu, C. Yan, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 4380-4383.
- [23] W.H. Wang and X.D. Wang, *Electrochim. Acta* 52 (2007), p. 6755
- [24] H. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negishi and M. Kamimoto, *Electrochim. Acta* 36 (1991), p. 1191.
- [25] H.Q. Zhu, Y.M. Zhang, L. Yue, W.S. Li, G.L. Li, D. Shu and H.Y. Chen, *J. Power Sources* 184 (2008), p. 637.
- [26] G.J.W. Radford, J. Cox, R.G.A. Wills and F.C. Walsh, *J. Power Sources* 185 (2008), p. 1499.
- [27] C. Fabjan, J. Garche, B. Harrer, L. Jörissen, C. Kolbeck, F. Philippi, G. Tomazic, F. Wagner, *Electrochimica Acta*, 47 (2001) 825-831.
- [28] *Electrochemical Systems Third Edition* John Newman 2004 Jhon Wiley and sons.
- [29] *Electrochemical Process Engineering A guide to the Design* F.Goodridge K. Scott.
- [30] M. Gattrell, J. Qian, C. Stewart, P. Graham, B. MacDougall, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 395-407.
- [31] M. Beaudin, H. Zareipour, A. Schellenberglabe, W. Rosehart, *Energy for Sustainable Development*, 14 (2010) 302-314
- [32] M. Vynnycky, *Energy*, 36 (2011) 2242-2256.
- [33] D. You, H. Zhang, C. Sun, X. Ma, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 1578-1585.

Apéndice A

Código del programa para balances iónicos

```
'Con C_P * (C5ec - C5sc) - C5sc ^ 2 * (2 * k1 * C2sc + 3 * k2 * C3sc * C5sc +
'4 * k3 * C4sc * C5sc ^ 2) + D / em * (C5sa - C5sc) * Am / Vc
Function Conk(C1, C2, C3, C4, C5, C6, k1, k2, k3, D, em, Am, Vc, Fc)
Conk = Fc / Vc * (C1 - C2) - C2 ^ 2 * (2 * k1 * C3 + 3 * k2 * C4 * C2 +
      4 * k3 * C5 * C2 ^ 2) + D / em * (C6 - C2) * Am / Vc
End Function
Function Conc(n, C1sc, C2sc, C3sc, C4sc, C5sc, C6sa, C7sa, C1sa, C5sa, C1ec,
C2ec, C3ec, C4ec, C5ec, C6ea, C7ea, C1ea, C5ea)
  Sheets("DATOS DE ENTRADA").Select
  'C1ec = Cells(25, 1): C2ec = Cells(25, 2): C3ec = Cells(25, 3):
  C4ec = Cells(25, 4): C5ec = Cells(25, 5)
  'C1sc = Cells(25, 1): C2sc = Cells(25, 2): C3sc = Cells(25, 3):
  C4sc = Cells(25, 4): C5sc = Cells(25, 5)
  'C6ea = Cells(25, 6): C7ea = Cells(25, 7): C1ea = Cells(25, 8):
  C5ea = Cells(25, 9)
  'C6sa = Cells(25, 6): C7sa = Cells(25, 7): C1sa = Cells(25, 8):
  C5sa = Cells(25, 9)
  k1 = Cells(17, 5): k2 = Cells(18, 5): k3 = Cells(19, 5):
  k4 = Cells(20, 5): k5 = Cells(21, 5) D = Cells(29, 3):
  em = Cells(28, 3): Am = Cells(27, 3): Va = Cells(11, 5):
  Vc = Cells(13, 5)
  VTc = Cells(12, 5): VTa = Cells(11, 5): Fc = Cells(14, 5):
  Fa = Cells(15, 5)
  C_P = 1 / Vc * Fc: C_S = 1 / Va * Fa: C_T = 1 / VTc * Fc:
  C_J = 1 / VTa * Fa:
  If n = 1 Then
    Conc = C_P * (C1ec - C1sc) + C5sc ^ 2 * (k1 * C2sc + k2 * C3sc + k3 * C4sc
      * C5sc ^ 2)
  End If
  If n = 2 Then
```

```

    Conc = C_P * (C2ec - C2sc) - C5sc ^ 2 * (k1 * C2sc)
  End If
If n = 3 Then
  Conc = C_P * (C3ec - C3sc) - C5sc ^ 3 * (k2 * C3sc)
  End If
If n = 4 Then
  Conc = C_P * (C4ec - C4sc) - C5sc ^ 4 * (k3 * C4sc)
  End If
If n = 5 Then
  Conc = C_P * (C5ec - C5sc) - C5sc ^ 2 * (2 * k1 * C2sc + 3 * k2 * C3sc * C5sc
    + 4 * k3 * C4sc * C5sc ^ 2) + D / em * (C5sa - C5sc) * Am / Vc
  End If
If n = 6 Then
  Conc = C_S * (C6ea - C6sa) - C6sa * k4
  End If
If n = 7 Then
  Conc = C_S * (C7ea - C7sa) + C6sa * k4 - k5 * C7sa
  End If
  If n = 8 Then
    Conc = C_S * (C1ea - C1sa) + C7sa * k5
    End If
If n = 9 Then
  Conc = C_S * (C5ea - C5sa) + C7sa * 2 * k5 - D / em * (C5sa - C5sc) * Am / Va
  End If
If n = 10 Then
  Conc = C_T * (C1sc - C1ec)
  End If
If n = 11 Then
  Conc = C_T * (C2sc - C2ec)
  End If
If n = 12 Then
  Conc = C_T * (C3sc - C3ec)
  End If
If n = 13 Then
  Conc = C_T * (C4sc - C4ec)
  End If
If n = 14 Then
  Conc = C_T * (C5sc - C5ec)
  End If
If n = 15 Then
  Conc = C_J * (C6sa - C6ea)
  End If
If n = 16 Then
  Conc = C_J * (C7sa - C7ea)
  End If
If n = 17 Then

```

```

        Conc = C_J * (C1sa - C1ea)
    End If
    If n = 18 Then
        Conc = C_J * (C5sa - C5ea)
    End If
End Function
Sub borrar()
Range( _"E7,E8,E9,G9,E10,E11,E12,E13,E14,E15,E17,E18,E19,E20,E21,A25,B25,C25,D25,
        E25,F25,G25,H26,H26,H25,I25,H26,C27,H26,C28,C29" _).Select
    Range("C29").Activate
    Selection.ClearContents
    Range("E7").Select
End Sub
Sub erasetable()
    Range("A2").Select
    Range(Selection, Selection.End(xlToRight)).Select
    Range(Selection, Selection.End(xlDown)).Select
    Selection.ClearContents
    Range("A2").Select
End Sub
Sub seleccionar()
    Range("A2").Select
    Range(Selection, Selection.End(xlToRight)).Select
    Range(Selection, Selection.End(xlDown)).Select
End Sub
*Método de Runge Kutta para sistemas de ecuaciones*
Sub Rk_4()
    Dim Incc(1 To 4), kk(5, 19)
    Sheets("DATOS DE ENTRADA").Select
    xn = Cells(8, 5)
    x0 = Cells(7, 5)
    h = Cells(9, 5)
    y1 = Cells(25, 1): y2 = Cells(25, 2): y3 = Cells(25, 3): y4 = Cells(25, 4)
    y5 = Cells(25, 5): y6 = Cells(25, 6): y7 = Cells(25, 7): y8 = Cells(25, 8)
    y9 = Cells(25, 9): y10 = Cells(25, 1): y11 = Cells(25, 2): y12 = Cells(25, 3)
    y13 = Cells(25, 4): y14 = Cells(25, 5): y15 = Cells(25, 6): y16 = Cells(25, 7)
    y17 = Cells(25, 8): y18 = Cells(25, 9)
    Inter = Int((xn - x0) / h) ' longitud del intervalo
    Cells(9, 7) = Inter
    Cells(9, 9) = "iteración"
    Sheets("DATOS GENERADOS").Select
    Cells(2, 1) = "tiempo": Cells(2, 2) = "C1sc": Cells(2, 3) = "C2sc"
    Cells(2, 4) = "C3sc": Cells(2, 5) = "C4sc": Cells(2, 6) = "C5sc"
    Cells(2, 7) = "C6sa": Cells(2, 8) = "C7sa": Cells(2, 9) = "C8sa"
    Cells(2, 10) = "C9ea": Cells(2, 11) = "C1ec": Cells(2, 12) = "C2ec"
    Cells(2, 13) = "C3ec": Cells(2, 14) = "C4ec": Cells(2, 15) = "C5ec"

```



```

Cells(2, 16) = "C6ea": Cells(2, 17) = "C7ea": Cells(2, 18) = "C8ea":
Cells(2, 19) = "C9ea"
Cells(1, 1) = "iteración": Cells(3, 1) = x0
Cells(3, 2) = y1: Cells(3, 3) = y2: Cells(3, 4) = y3: Cells(3, 5) =
y4
Cells(3, 6) = y5: Cells(3, 7) = y6: Cells(3, 8) = y7: Cells(3, 9) = y8
Cells(3, 10) = y9: Cells(3, 11) = y10: Cells(3, 12) = y11: Cells(3, 13)= y12
Cells(3, 14) = y13: Cells(3, 15) = y14: Cells(3, 16) = y15: Cells(3, 17)= y16
Cells(3, 18) = y17: Cells(3, 19) = y18
'Vt = Cells(2, 2) + Cells(2, 10) + Cells(2, 3) + Cells(2, 11) + Cells(2, 4)+
Cells(2, 12) + Cells(2, 5) + Cells(2, 13)
'Balance de V en Catolito
'Sheets("Balance de V en Catolito").Select
Incc(1) = 0: Incc(2) = 0.5: Incc(3) = 0.5: Incc(4) = 1
Sheets("DATOS GENERADOS").Select
'Range("A3").Select
For p0 = 1 To Inter
  For j = 1 To 18
    kk(0, j) = 0 ' * inicializa variables *
    For i = 1 To 4
      x = x0 + Incc(i) * h ' * Incremento en la variable independiente *
      y1 = y1 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 1)
      y2 = y2 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 2)
      y3 = y3 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 3)
      y4 = y4 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 4)
      y5 = y5 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 5)
      y6 = y6 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 6)
      y7 = y7 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 7)
      y8 = y8 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 8)
      y9 = y9 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 9)
      y10 = y10 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 10)
      y11 = y11 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 11)
      y12 = y12 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 12)
      y13 = y13 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 13)
      y14 = y14 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 14)
      y15 = y15 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 15)
      y16 = y16 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 16)
      y17 = y17 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 17)
      y18 = y18 + Incc(i) * h * kk(i - 1, 18)
      'C1sc = y1: C2sc = y2: C3sc = y3: C4sc = y4: C5sc = y5
      'C6sa = y6: C7sa = y7: C8sa = y8: C9sa = y9: C1ec = y10
      'C2ec = y11: C3ec = y12: C4ec = y13: C5ec = y14
      'C6ea = y15: C7ea = y16: C8ea = y17: C9ea = y18
      kk(i, 1) = Conc(1, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
y14, _y15, y16, y17, y18)
      kk(i, 2) = Conc(2, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,

```

```

y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 3) = Conc(3, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 4) = Conc(4, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 5) = Conc(5, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 6) = Conc(6, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 7) = Conc(7, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 8) = Conc(8, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 9) = Conc(9, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 10) = Conc(10, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 11) = Conc(11, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 12) = Conc(12, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 13) = Conc(13, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 14) = Conc(14, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 15) = Conc(15, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 16) = Conc(16, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 17) = Conc(17, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)
kk(i, 18) = Conc(18, y1, y2, y3, y4, y5, y6, y7, y8, y9, y10, y11, y12, y13,
  y14, _y15, y16, y17, y18)

```

Next

```

x0 = x
y1 = y1 + h * (kk(1, 1) + 2 * (kk(2, 1) + kk(3, 1)) + kk(4, 1)) / 6
y2 = y2 + h * (kk(1, 2) + 2 * (kk(2, 2) + kk(3, 2)) + kk(4, 2)) / 6
y3 = y3 + h * (kk(1, 3) + 2 * (kk(2, 3) + kk(3, 3)) + kk(4, 3)) / 6
y4 = y4 + h * (kk(1, 4) + 2 * (kk(2, 4) + kk(3, 4)) + kk(4, 4)) / 6
y5 = y5 + h * (kk(1, 5) + 2 * (kk(2, 5) + kk(3, 5)) + kk(4, 5)) / 6
y6 = y6 + h * (kk(1, 6) + 2 * (kk(2, 6) + kk(3, 6)) + kk(4, 6)) / 6
y7 = y7 + h * (kk(1, 7) + 2 * (kk(2, 7) + kk(3, 7)) + kk(4, 7)) / 6
y8 = y8 + h * (kk(1, 8) + 2 * (kk(2, 8) + kk(3, 8)) + kk(4, 8)) / 6
y9 = y9 + h * (kk(1, 9) + 2 * (kk(2, 9) + kk(3, 9)) + kk(4, 9)) / 6
y10 = y10 + h * (kk(1, 10) + 2 * (kk(2, 10) + kk(3, 10)) + kk(4, 10)) / 6
y11 = y11 + h * (kk(1, 11) + 2 * (kk(2, 11) + kk(3, 11)) + kk(4, 11)) / 6

```

```

    y12 = y12 + h * (kk(1, 12) + 2 * (kk(2, 12) + kk(3, 12)) + kk(4, 12)) / 6
    y13 = y13 + h * (kk(1, 13) + 2 * (kk(2, 13) + kk(3, 13)) + kk(4, 13)) / 6
    y14 = y14 + h * (kk(1, 14) + 2 * (kk(2, 14) + kk(3, 14)) + kk(4, 14)) / 6
    y15 = y15 + h * (kk(1, 15) + 2 * (kk(2, 15) + kk(3, 15)) + kk(4, 15)) / 6
    y16 = y16 + h * (kk(1, 16) + 2 * (kk(2, 16) + kk(3, 16)) + kk(4, 16)) / 6
    y17 = y17 + h * (kk(1, 17) + 2 * (kk(2, 17) + kk(3, 17)) + kk(4, 17)) / 6
    y18 = y18 + h * (kk(1, 18) + 2 * (kk(2, 18) + kk(3, 18)) + kk(4, 18)) / 6
    Sheets("DATOS GENERADOS").Select
    Cells(1, 2) = p0
    Cells(3 + p0, 1) = p0 * h
    Cells(3 + p0, 2) = y1: Cells(3 + p0, 3) = y2:
    Cells(3 + p0, 4) = y3
    Cells(3 + p0, 5) = y4: Cells(3 + p0, 6) = y5:
    Cells(3 + p0, 7) = y6: Cells(3 + p0, 8) = y7
    Cells(3 + p0, 9) = y8: Cells(3 + p0, 10) = y9:
    Cells(3 + p0, 11) = y10: Cells(3 + p0, 12) = y11
    Cells(3 + p0, 13) = y12: Cells(3 + p0, 14) = y13:
    Cells(3 + p0, 15) = y14: Cells(3 + p0, 16) = y15
    Cells(3 + p0, 17) = y16: Cells(3 + p0, 18) = y17:
    Cells(3 + p0, 19) = y18
    'Sheets("DATOS DE ENTRADA").Select
    'Cells(9, 10) = p0
    Next
    Next
End Sub
Sub enlazar()
    Sheets("DATOS GENERADOS").Select
    Rk_4
End Sub
Sub SumCatVan()
    Sheets("DATOS DE ENTRADA").Select
    DatosTotales = Cells(9, 7) + 3
    Vc = Cells(13, 5)
    VTc = Cells(12, 5)
    For i = 3 To DatosTotales
    Sheets("DATOS GENERADOS").Select
    xcol = Cells(i, 1)
    ytotvan = (Cells(i, 2) + Cells(i, 3) + Cells(i, 4) + Cells(i, 5)) *
    Vc + (Cells(i, 11) + Cells(i, 12) + Cells(i, 13) + Cells(i, 14)) * VTc
    Sheets("Balance de V en Catolito").Select
    Cells(i, 1) = xcol
    Cells(i, 2) = ytotvan
    Next
    Sheets("Balance de V en Catolito").Select
End Sub
Sub SumAnVan()

```

```

Sheets("DATOS DE ENTRADA").Select
DatosTotales = Cells(9, 7) + 3
Va = Cells(11, 5)
VTa = Cells(10, 5)
For i = 3 To DatosTotales
Sheets("DATOS GENERADOS").Select
xcol = Cells(i, 1)
ytotvana = (Cells(i, 7) + Cells(i, 8) + Cells(i, 9)) * Va + (Cells(i, 16) +
Cells(i, 17) + Cells(i, 18)) * VTa
Sheets("Balance de V en Anolito").Select
Cells(i, 1) = xcol
Cells(i, 2) = ytotvana
Next
Sheets("Balance de V en Anolito").Select
End Sub
Sub Balcarcat()
Sheets("DATOS DE ENTRADA").Select
DatosTotales = Cells(9, 7) + 3
Vc = Cells(13, 5)
VTc = Cells(12, 5)
For i = 3 To DatosTotales
Sheets("DATOS GENERADOS").Select
xcol = Cells(i, 1)
ybalccat = (Cells(i, 3) + 2 * Cells(i, 2) + Cells(i, 6) - Cells(i, 5)) *
Vc + (Cells(i, 12) + 2 * Cells(i, 11) + Cells(i, 15) - Cells(i, 14)) * VTc
Sheets("Balance de Carga Catolito").Select
Cells(i, 1) = xcol
Cells(i, 2) = ybalccat
Next
Sheets("Balance de Carga Catolito").Select
End Sub
Sub Balcaranol()
Sheets("DATOS DE ENTRADA").Select
DatosTotales = Cells(9, 7) + 3
Va = Cells(11, 5)
VTa = Cells(10, 5)
For i = 3 To DatosTotales
Sheets("DATOS GENERADOS").Select
xcol = Cells(i, 1)
ybalcecanl = (2 * Cells(i, 7) + 3 * Cells(i, 8) + 2 * Cells(i, 9) +
Cells(i, 10)) * Va + (2 * Cells(i, 16) + 3 * Cells(i, 17) + 2 *
Cells(i, 18) + Cells(i, 19)) * VTa
Sheets("Balance de Carga Anolito").Select
Cells(i, 1) = xcol
Cells(i, 2) = ybalcecanl
Next

```

```

Sheets("Balance de Carga Anolito").Select
End Sub
Sub Balelecc()
Sheets("DATOS DE ENTRADA").Select
DatosTotales = Cells(9, 7) + 3
Vc = Cells(13, 5)
k10 = Cells(17, 5)
k20 = Cells(18, 5)
k30 = Cells(19, 5)
For i = 3 To DatosTotales
Sheets("DATOS GENERADOS").Select
xcol = Cells(i, 1)
balelcat = (-k10 * Cells(i, 2) * Cells(i, 6) ^ 2 - k20 * Cells(i, 4) *
Cells(i, 6) ^ 3 - k30 * Cells(i, 5) * Cells(i, 6) ^ 4) * Vc
Sheets("Balance de e- Catolito").Select
Cells(i, 1) = xcol
Cells(i, 2) = balelcat
Next
Sheets("Balance de e- Catolito").Select
End Sub
Sub Balelecan()
Sheets("DATOS DE ENTRADA").Select
DatosTotales = Cells(9, 7) + 3
Va = Cells(11, 5)
k40 = Cells(20, 5)
k50 = Cells(21, 5)
For i = 3 To DatosTotales
Sheets("DATOS GENERADOS").Select
xcol = Cells(i, 1)
balelanol = (-k40 * Cells(i, 7) - k50 * Cells(i, 8)) * Va
Sheets("Balance de e- Anolito").Select
Cells(i, 1) = xcol
Cells(i, 2) = balelanol
Next
Sheets("Balance de e- Anolito").Select
End Sub

```

Apéndice B

Código del programa para balances moleculares

```
{ $M $4000,0, }
Program Ecuaciones (InPut, OutPut);
Uses CRT, DOS;
  const
    oxy= ' O' ;
    hid= ' H' ;
    Van= ' V' ;
    Slu= ' S' ;
    Sli= ' S04' ;
    Trs= ' V2(S04)' ;
    Dsu= ' (V02)2S04' ;
    Svi= ' V0S04' ;
    Sva= ' VS04' ;
    Hva= ' HV03' ;
    Hiv= ' H2V04-' ;
    Hsf= ' H2S04' ;
    Cte_F= 96485;
Type
  Vect = Array [1..50] of Real;
Var
  MaximoV, MinimoV: Array [1..22] of Real;
  Fe_cat, Fe_cat_tem: Array [1..36] of Real;
  Fe_anl, Fe_anl_tem: Array [1..32] of Real;
  Inc: Array [1..4] of Real;
  kk: Array [0..45, 1..22] of Real;
  k: Array [1..4] of Real; k_: Array [1..5] of Real;
  Va, Fa, Vc, Fc, VTa, VTc, C1ec, C2ec, C3ec, C4ec, C5ec, C6ec,
  C1sc, C2sc, C3sc, C4sc, C5sc, C6sc, C7sa, C8sa, C9sa, C10sa, C11sa,
  C7ea, C8ea, C9ea, C10ea, C11ea, C1stc, C2stc, C3stc, C4stc, C5stc,
  C6stc, C7sta, C8sta, C9sta, C10sta, C11sta, DH, em, Am, TmpR_a,
```

```

    TmpR_c: Real;
    x, x0, xn, h, t, vmaxx, vminx, vmaxy, vminy, p: Real;
    Inter, tn, xcorr, ycorr: Integer;
    NomIden1, NomIden2, NomIden3, NomIden4, NomIden5, NomIden6 : string[64];
    NomIden7, NomIden8: string [64];
    ArchivoT0, ArchivoT1, ArchivoT2, ArchivoT3, ArchivoT4, ArchivoT5: Text;
    ArchivoT6, ArchivoT7: Text;
    TEsc: Char;
        q: real;
        let10: Array[1..36] of string [3];
        let11: Array[1..36] of string [9];
        let20: Array[1..32] of string [3];
        let21: Array[1..32] of string [8];
Procedure Color (ctxt, cbk: Byte);
    Begin
        TextColor(ctxt);
        TextBackGround(cbk);
    End;
Procedure VDatos;
    Var
        ProgramName, CmdLine: string;
    Begin
        Write(' Program name Edit.Com for Windows ');
        ProgramName := 'C:\Windows\Command\Edit.Com';
        WriteLn ('Line command option /R ');
        CmdLine := '/R C:\Datos01.Txt C:\Concen01.Txt C:\MasCat01.Txt C:\MasAnl01.Txt';
        CmdLine := CmdLine + ' C:\SumaCa01.Txt C:\SumaAn01.Txt C:\e_an.Txt C:\e_ca.Txt';
        SwapVectors;
        if DosError<> 0 then
            Begin
                WriteLn (#7, 'Error número ', DosError, ', del DOS', #7);
                Readkey;
            End
        Else
            Begin
                ClrScr;
                Write (' Proceso concluido con éxito, código de salida número ');
                WriteLn (DosExitCode);
                WriteLn (DosExitCode);
            End;
        End;
Procedure GrabArchivo;
    var i: integer;
    Begin
        WriteLn (ArchivoT0, ' t0, tn ', x0: 1, xn: 1);
        WriteLn (ArchivoT0, ' h ', h: 1);

```

```

Write      (ArchivoT0, ' ki, i=1, ..., ', k_[1]: 1, k_[2]: 1, k_[3]: 1);
WriteLn    (ArchivoT0, k_[4]: 1, k_[5]: 1);
Write      (ArchivoT0, ' DH ', DH, ' em ', em, ' Am ', Am);
WriteLn    (ArchivoT0, ' VTa, VTc, Va, Vc', VTa: 1, VTc: 1, Va: 1, Vc: 1);
WriteLn    (ArchivoT0, ' Fa, Fc, ', Fa: 1, Fc: 1);
WriteLn    (ArchivoT0, ' Tiempo de Residencia en el Anolito', TmpR_a);
WriteLn    (ArchivoT0, ' Tiempo de Residencia en el Catolito', TmpR_c);
Write      (ArchivoT0, ' CecVOS04, Cec(V02)2S04, CecHV03 ');
WriteLn    (ArchivoT0, C1ec: 1, C2ec: 1, C3ec: 1);
Write      (ArchivoT0, ' CscVOS04, Csc(V02)2S04, CscHV03 ');
WriteLn    (ArchivoT0, C1sc: 1, C2sc: 1, C3sc: 1);
Write      (ArchivoT0, ' CecH2V04-, CecH2S04, CecH ');
WriteLn    (ArchivoT0, C4ec: 1, C5ec: 1, C6ec: 1);
Write      (ArchivoT0, ' CscH2V04-, CscH2S04, CscH ');
WriteLn    (ArchivoT0, C4sc: 1, C5sc: 1, C6sc: 1);
Write      (ArchivoT0, ' CeaV2S043, CeaVS04, CeaVOS04 ');
WriteLn    (ArchivoT0, C7ea: 1, C8ea: 1, C9ea: 1);
Write      (ArchivoT0, ' CsaV2S043, CsaVS04, CsaVOS04 ');
WriteLn    (ArchivoT0, C7sa: 1, C8sa: 1, C9sa: 1);
Write      (ArchivoT0, ' CeaH2S04, CeaH ');
WriteLn    (ArchivoT0, C10ea: 1, C11ea: 1);
Write      (ArchivoT0, ' CsaH2S04, CsaH ');
WriteLn    (ArchivoT0, C10sa: 1, C11sa: 1);
for i:= 1 to 36 Do Begin
  Write (ArchivoT0, let10[i], ' en ', let11[i], ' ', Fe_cat[i],');
  WriteLn (ArchivoT0, Fe_cat_tem[i]);
end;
WriteLn (ArchivoT0, ' Factor estequiométrico Factor constante ');
WriteLn (ArchivoT0, ' del anolito ');
for i:= 1 to 32 Do Begin
  Write (ArchivoT0, let20[i], ' en ', let21[i], ' ', Fe_anl[i],');
  WriteLn( ArchivoT0, Fe_anl_tem[i]);
End;
End;
Procedure Captura;
  Var i: Integer;
  Begin
    let10[1] :=oxy; let10[2] :=oxy; let10[3] :=oxy; let10[4] :=oxy;
    let10[5] :=oxy; let10[6] :=oxy; let10[7] :=oxy; let10[8] :=oxy;
    let10[9] :=oxy; let10[10] :=oxy; let10[11] :=Van; let10[12] :=Van;
    let10[13]:=Van; let10[14] :=Van; let10[15] :=Van; let10[16] :=Van;
    let10[17]:=Van; let10[18] :=Van; let10[19] :=Slu; let10[20] :=Slu;
    let10[21]:=Slu; let10[22] :=Slu; let10[23] :=Slu; let10[24] :=Slu;
    let10[25]:=Sli; let10[26] :=Sli; let10[27] :=Sli; let10[28] :=Sli;
    let10[29]:=Sli; let10[30] :=Sli; let10[31] :=hid; let10[32] :=hid;
    let10[33]:=hid; let10[34] :=hid; let10[35] :=hid; let10[36] :=hid;
  
```



```

(*::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::*)
let20[1] :=oxy; let20[2] :=oxy; let20[3] :=oxy; let20[4] :=oxy;
let20[5] :=oxy; let20[6] :=oxy; let20[7] :=Van; let20[8] :=Van;
let20[9] :=Van; let20[10] :=Van; let20[11] :=Van; let20[12] :=Van;
let20[13] :=Van; let20[14] :=Van; let20[15] :=Slu; let20[16] :=Slu;
let20[17] :=Slu; let20[18] :=Slu; let20[19] :=Slu; let20[20] :=Slu;
let20[21] :=Slu; let20[22] :=Slu; let20[23] :=Sli; let20[24] :=Sli;
let20[25] :=Sli; let20[26] :=Sli; let20[27] :=Sli; let20[28] :=Sli;
let20[29] :=Sli; let20[30] :=Sli; let20[31] :=hid; let20[32] :=hid;
(*::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::*)
let11[1] :=Svi; let11[2] :=Svi; let11[3] :=Dsu; let11[4] :=Dsu;
let11[5] :=Hva; let11[6] :=Hva; let11[7] :=Hiv; let11[8] :=Hiv;
let11[9] :=Hsf; let11[10] :=Hsf; let11[11] :=Svi; let11[12] :=Svi;
let11[13] :=Dsu; let11[14] :=Dsu; let11[15] :=Hva; let11[16] :=Hva;
let11[17] :=Hiv; let11[18] :=Hiv; let11[19] :=Svi; let11[20] :=Svi;
let11[21] :=Dsu; let11[22] :=Dsu; let11[23] :=Hsf; let11[24] :=Hsf;
let11[25] :=Svi; let11[26] :=Svi; let11[27] :=Dsu; let11[28] :=Dsu;
let11[29] :=Hsf; let11[30] :=Hsf; let11[31] :=Hva; let11[32] :=Hva;
let11[33] :=Hiv; let11[34] :=Hiv; let11[35] :=Hsf; let11[36] :=Hsf;
(*::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::*)
let21[1] :=Trs; let21[2] :=Trs; let21[3] :=Sva; let21[4] :=Sva;
let21[5] :=Svi; let21[6] :=Svi; let21[7] :=Hsf; let21[8] :=Hsf;
let21[9] :=Trs; let21[10] :=Trs; let21[11] :=Sva; let21[12] :=Sva;
let21[13] :=Svi; let21[14] :=Svi; let21[15] :=Trs; let21[16] :=Trs;
let21[17] :=Sva; let21[18] :=Sva; let21[19] :=Svi; let21[20] :=Svi;
let21[21] :=Hsf; let21[22] :=Hsf; let21[23] :=Trs; let21[24] :=Trs;
let21[25] :=Sva; let21[26] :=Sva; let21[27] :=Svi; let21[28] :=Svi;
let21[29] :=Hsf; let21[30] :=Hsf; let21[31] :=Hsf; let21[32] :=Hsf;
(*::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::*)
ClrScr; ; GoToXY (7, 1); Textcolor (Yellow);
Writeln(' Modelación Matemática de una batería redox de vanadio ');
TextColor(GREEN);Writeln;
Writeln ('      sa: Salida del anolito                ea: Entrada al anolito');
Writeln ('      sc: Salida del catolito              ec: Entrada al catolito');
Writeln ('      Ta: Tanque del anolito                  Tc: tanque del catolito');
Writeln ('      eta: Entrada al tanque del anolito      sta: Salida tanque anolito');
Writeln ('      etc: Entrada al tanque del catolito     stc: Salida tanque catolito');
TEsc:=readkey; ClrScr;
Write (' Introduzca el tiempo inicial $t_{0}$ y el tiempo final $t_{n}$ ');
ReadLn (x0, xn);
Write (' D, el tamaño de paso (h: es el ancho del intervalo) ');
ReadLn(h);
Write (' Introduzca los volúmenes de VTa, Va, VTc, Vc ');
ReadLn (VTa, Va, VTc, Vc);
Write (' Introduzca los flujos de Fa, Fc '); ReadLn (Fa, Fc);
TmpR_a:=VTa/Fa;TmpR_c:=VTc/Fc;

```

```

WriteLn ('Tiempo de residencia en anolito',TmpR_a);
WriteLn ('Tiempo de residencia en catolito',TmpR_c);
WriteLn ('Introduzca los valores para rapidez de reacción ');
Write ('Ecuación catolito V(5)->V(4):'); ReadLn (k_[1]);
Write ('Ecuación catolito V(5)->V(4):'); ReadLn (k_[2]);
Write ('Ecuación catolito V(5)->V(4):'); ReadLn (k_[3]);
Write ('Ecuación anolito V(2)->V(3):'); ReadLn (k_[4]);
Write ('Ecuación anolito V(2)->V(3):'); ReadLn (k_[5]);
WriteLn (' DH '); ReadLn ( DH);
WriteLn (' em '); ReadLn ( em);
WriteLn (' Am '); ReadLn ( Am);
Fe_cat[1]:=5;Fe_cat[2]:=5;Fe_cat[3]:=8;Fe_cat[4]:=8;Fe_cat[5]:=3;
Fe_cat[6]:=3;Fe_cat[7]:=4;Fe_cat[8]:=4;Fe_cat[9]:=4;Fe_cat[10]:=4;
Fe_cat[11]:=1;Fe_cat[12]:=1;Fe_cat[13]:=2;Fe_cat[14]:=2;Fe_cat[15]:=1;
Fe_cat[16]:=1;Fe_cat[17]:=1;Fe_cat[18]:=1;Fe_cat[19]:=1;Fe_cat[20]:=1;
Fe_cat[21]:=1;Fe_cat[22]:=1;Fe_cat[23]:=1;Fe_cat[24]:=1;Fe_cat[25]:=1;
Fe_cat[26]:=1;Fe_cat[27]:=1;Fe_cat[28]:=1;Fe_cat[29]:=1;Fe_cat[30]:=1;
Fe_cat[31]:=1;Fe_cat[32]:=1;Fe_cat[33]:=2;Fe_cat[34]:=2;Fe_cat[35]:=2;
Fe_cat[36]:=2;
Fe_anl[1]:=12;Fe_anl[2]:=12;Fe_anl[3]:=4;Fe_anl[4]:=4;Fe_anl[5]:=5;
Fe_anl[6]:=5;Fe_anl[7]:=4;Fe_anl[8]:=4;Fe_anl[9]:=2;Fe_anl[10]:=2;
Fe_anl[11]:=1;Fe_anl[12]:=1;Fe_anl[13]:=1;Fe_anl[14]:=1;Fe_anl[15]:=3;
Fe_anl[16]:=3;Fe_anl[17]:=1;Fe_anl[18]:=1;Fe_anl[19]:=1;Fe_anl[20]:=1;
Fe_anl[21]:=1;Fe_anl[22]:=1;Fe_anl[23]:=2;Fe_anl[24]:=2;Fe_anl[25]:=3;
Fe_anl[26]:=3;Fe_anl[27]:=1;Fe_anl[28]:=1;Fe_anl[29]:=1;Fe_anl[30]:=1;
Fe_anl[31]:=1;Fe_anl[32]:=1;
for i:=1 To 36 Do
  Fe_cat_tem[i] :=Fe_cat[i] * Vc;
for i:=1 To 32 Do
  Fe_anl_tem[i] :=Fe_anl[i] * Va;
WriteLn (' Introduzca las concentraciones iniciales [mol/L] ');
Write (' CecVOSO4, Cec(VO2)2SO4, CecHVO3 '); ReadLn(C1ec, C2ec, C3ec);
Write (' CscVOSO4, Csc(VO2)2SO4, CscHVO3 '); ReadLn(C1sc, C2sc, C3sc);
Write (' CecH2VO4-,CecH2SO4, CecH '); ReadLn(C4ec, C5ec, C6ec);
Write (' CscH2VO4-,CscH2SO4, CscH '); ReadLn(C4sc, C5sc, C6sc);
Write (' CeaV2SO43,CeaVSO4, CeaVOSO4'); ReadLn(C7ea, C8ea, C9ea);
Write (' CsaV2SO43,CsaVSO4, CsaVOSO4'); ReadLn(C7sa, C8sa, C9sa);
Write (' CeaH2SO4, CeaH'); ReadLn(C10ea, C11ea);
Write (' CsaH2SO4, CsaH'); ReadLn(C10sa, C11sa);
GrabArchivo;
End;
Function Conc(n: Byte): Real;
var C_1, C_2, C_3, C_4: Real;
begin
  C_1 :=1/Vc*Fc; C_2 :=1/Va*Fa; C_3 :=1/VTc*Fc;
  C_4 :=1/Vta*Fa;

```

```

if n = 1 then (* C1sc = CscV0S04 *)
  Conc :=(C_1 * C1ec)+C5sc*((2*k_[1]*C2sc)+(k_[2]*C3sc)+(k_[3]*C4sc))-(C_1*C1sc);
if n = 2 then (* C2sc = Csc(V02)2S04 *)
  Conc :=(C_1 * C2ec)+C5sc*(-k_[1]*C2sc)-(C_1 * C2sc);
if n = 3 then
  Conc :=(C_1 * C3ec)+C5sc*(-k_[2]*C3sc)-(C_1 * C3sc);
if n = 4 then
  Conc :=(C_1 * C4ec)+C5sc*(-k_[3]*C4sc)-(C_1 * C4sc);
if n = 5 then
  Conc :=(C_1 * C5ec)+C5sc*(-k_[1]*C2sc-k_[2]*C3sc-k_[3]*C4sc)-(C_1 * C5sc);
if n = 6 then
  Conc :=(C_1 * C6ec)+DH/em*(C11sa-C6sc)*(Am/Va)+C5sc*(-2*k_[1]*C2sc-k[2]*
  C3sc-2*k_[3]*C4sc)-(C_1 * C6sc);
if n = 7 then
  Conc :=(C_2 * C7ea)+C10sa*((-1/2)*k_[4]*C8sa-k_[5]*C7sa)-(C_2 * C7sa);
if n = 8 then
  Conc :=(C_2 * C8ea)+C10sa*(-k_[4]*C8sa)-(C_2 * C8sa);
if n = 9 then
  Conc :=(C_2 * C9ea)+(2*k_[5]*C7sa)-(C_2 * C9sa);
if n = 10 then
  Conc :=(C_2 * C10ea)+C10sa*((-1/2)*k_[4]*C8sa)+(2*k_[5]*C7sa)-(C_2*C10sa);
if n = 11 then
  Conc :=(C_2 * C11ea)+C10sa*(k_[4]*C8sa+2*k_[5]*C7sa)-((DH/em)*
  (C11sa-C6sc)*(Am/Va))-(C_2*C11sa);
if n = 12 then
  Conc :=(C_3 * C1sc)-(C_3 * C1ec);
if n = 13 then
  Conc :=(C_3 * C2sc)-(C_3 * C2ec);
if n = 14 then
  Conc :=(C_3 * C3sc)-(C_3 * C3ec);
if n = 15 then
  Conc :=(C_3 * C4sc)-(C_3 * C4ec);
if n = 16 then
  Conc :=(C_3 * C5sc)-(C_3 * C5ec);
if n = 17 then
  Conc :=(C_3 * C6sc)-(C_3 * C6ec);
if n = 18 then
  Conc :=(C_4 * C7sa)-(C_4 * C7ea);
if n = 19 then
  Conc :=(C_4 * C8sa)-(C_4 * C8ea);
if n = 20 then
  Conc :=(C_4 * C9sa)-(C_4 * C9ea);
if n = 21 then
  Conc :=(C_4 * C10sa)-(C_4 * C10ea);
if n = 22 then
  Conc :=(C_4 * C11sa)-(C_4 * C11ea);

```

```

end;
Procedure RK_4(Xn, X0, h: Real);
Var
  spc1: String [11];
  spc2: String [10];
  spc:char;
  y1,y2,y3,y4,y5,y6,y7,y8,y9,y10,y11,y12,y13,y14,y15,y16,y17,y18,
  y19,y20,y21,y22: Real;
  z_2, z_3, z_4, z_5, z_6, z_7, z_8, z_9: Real;
  O_, V_, S_, H_, SO4_: Real;
  i, j, p0: Integer;
Begin
  spc := char(32);
  C1sc :=y1; C2sc :=y2; C3sc :=y3; C4sc :=y4; C5sc:=y5;
  C6sc :=y6; C7sa :=y7; C8sa :=y8; C9sa :=y9; C10sa:=y10;
  C11sa :=y11; C1stc :=y12; C2stc :=y13; C3stc :=y14; C4stc :=y15;
  C5stc :=y16; C6stc :=y17; C7sta :=y18; C8sta :=y19;
  C9sta:=y20; C10sta :=y21; C11sta :=y22;
  z_2:= C2sc; z_3:= C3sc; z_4:= C4sc; z_8:= C8sa; z_9:= C9sa;
  Write (ArchivoT1, ' tiempo ', 'C1sc          ', 'C2sc          ');
  Write (ArchivoT1, 'C3sc          ', 'C4sc          ', 'C5sc          ');
  Write (ArchivoT1, 'C6sc          ', 'C7sa          ', 'C8sa          ');
  Write (ArchivoT1, 'C9sa          ', 'C10sa         ', 'C11sa         ');
  Write (ArchivoT1, 'C12stc         ', 'C13stc         ', 'C14stc         ');
  Write (ArchivoT1, 'C15stc         ', 'C16stc         ', 'C17stc         ');
  Write (ArchivoT1, 'C18sta         ', 'C19sta         ', 'C20sta         ');
  WriteLn (ArchivoT1, 'C21sta         ', 'C22sta         ');
  Write (ArchivoT1, x0: 9: 5,spc, y1:15: 13,spc, y2:15: 13,spc, y3:15: 13,spc);
  Write (ArchivoT1, y4:15: 13,spc, y5:15: 13,spc, y6:15: 13,spc, y7:15: 13,spc);
  Write (ArchivoT1, y8:15: 13,spc, y9:15: 13,spc, y10:15: 13,spc, y11:15: 13,spc);
  Write (ArchivoT1, y12:15: 13,spc, y13:15: 13,spc, y14:15: 13,spc, y15:15: 13,spc);
  Write (ArchivoT1, y16:15: 13,spc, y17:15: 13,spc, y18:15: 13,spc, y19:15: 13,spc);
  WriteLn (ArchivoT1, y20:15: 13,spc, y21:15: 13,spc, y22:15: 13,spc);
  (* A_T2_N_I_3 Begin*)
  Write (ArchivoT2, ' tiempo ', ' 0 - Csc1 ', ' 0 - Cstc1 ');
  Write (ArchivoT2, ' 0 - Csc2 ', ' 0 - Cstc2 ', ' 0 - Csc3 ');
  Write (ArchivoT2, ' 0 - Cstc3 ', ' 0 - Csc4 ', ' 0 - Cstc4 ');
  Write (ArchivoT2, ' 0 - Csc5 ', ' 0 - Cstc5 ', ' V - Csc1 ');
  Write (ArchivoT2, ' V - Cstc1 ', ' V - Csc2 ', ' V - Cstc2 ');
  Write (ArchivoT2, ' V - Csc3 ', ' V - Cstc3 ', ' V - Csc4 ');
  Write (ArchivoT2, ' V - Cstc4 ', ' S - Csc1 ', ' S - Cstc1 ');
  Write (ArchivoT2, ' S - Csc2 ', ' S - Cstc2 ', ' S - Csc5 ');
  Write (ArchivoT2, ' S - Cstc5 ', ' H - Csc3 ', ' H - Cstc3 ');
  Write (ArchivoT2, ' H - Csc4 ', ' H - Cstc4 ', ' H - Csc5 ');
  Write (ArchivoT2, ' H - Cstc5 ', ' SO4 - Csc1 ', ' SO4 - Cstc1 ');
  Write (ArchivoT2, ' SO4 - Csc2 ', ' SO4 - Cstc2 ', ' SO4 - Csc5 ');

```

```

WriteLn (ArchivoT2, ' S04 - Cstc5 ');
Write (ArchivoT2, x0: 9: 5,spc, y1*Fe_cat_tem[1]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y12*Fe_cat_tem[2]: 15: 13,spc, y2*Fe_cat_tem[3]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y13*Fe_cat_tem[4]: 15: 13,spc, y3*Fe_cat_tem[5]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y14*Fe_cat_tem[6]: 15: 13,spc, y4*Fe_cat_tem[7]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y15*Fe_cat_tem[8]: 15: 13,spc, y5*Fe_cat_tem[9]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y16*Fe_cat_tem[10]: 15: 13,spc, y1*Fe_cat_tem[11]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y12*Fe_cat_tem[12]: 15: 13,spc, y2*Fe_cat_tem[13]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y13*Fe_cat_tem[14]: 15: 13,spc, y3*Fe_cat_tem[15]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y14*Fe_cat_tem[16]: 15: 13,spc, y4*Fe_cat_tem[17]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y15*Fe_cat_tem[18]: 15: 13,spc, y1*Fe_cat_tem[19]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y12*Fe_cat_tem[20]: 15: 13,spc, y2*Fe_cat_tem[21]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y13*Fe_cat_tem[22]: 15: 13,spc, y5*Fe_cat_tem[23]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y16*Fe_cat_tem[24]: 15: 13,spc, y3*Fe_cat_tem[25]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y14*Fe_cat_tem[26]: 15: 13,spc, y4*Fe_cat_tem[27]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y15*Fe_cat_tem[28]: 15: 13,spc, y5*Fe_cat_tem[29]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y16*Fe_cat_tem[30]: 15: 13,spc, y1*Fe_cat_tem[31]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y12*Fe_cat_tem[32]: 15: 13,spc, y2*Fe_cat_tem[33]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y13*Fe_cat_tem[34]: 15: 13,spc, y5*Fe_cat_tem[35]: 15: 13,spc);
WriteLn (ArchivoT2,spc, y16*Fe_cat_tem[36]: 15: 13);
(* A_T2_N_I_3 End*)
O_ := y1*Fe_cat_tem[1]+ y12*Fe_cat_tem[2]+ y2*Fe_cat_tem[3]+
y13*Fe_cat_tem[4]+ y3*Fe_cat_tem[5]+y14*Fe_cat_tem[6]+
y4*Fe_cat_tem[7]+ y15*Fe_cat_tem[8]+ y5*Fe_cat_tem[9]+ y16*Fe_cat_tem[10];
V_ := y1*Fe_cat_tem[11]+ y12*Fe_cat_tem[12]+ y2*Fe_cat_tem[13]+ y13*Fe_cat_tem[14]+
y3*Fe_cat_tem[15]+ y14*Fe_cat_tem[16]+ y4*Fe_cat_tem[17]+ y15*Fe_cat_tem[18];
S_ := y1*Fe_cat_tem[19]+ y12*Fe_cat_tem[20]+ y2*Fe_cat_tem[21]+ y13*Fe_cat_tem[22]+
y5*Fe_cat_tem[23]+ y16*Fe_cat_tem[24];
H_ := y3*Fe_cat_tem[25]+ y14*Fe_cat_tem[26]+ y4*Fe_cat_tem[27]+ y15*Fe_cat_tem[28]+
y5*Fe_cat_tem[29]+ y16*Fe_cat_tem[30];
S04_:= y1*Fe_cat_tem[31]+ y12*Fe_cat_tem[32]+ y2*Fe_cat_tem[33]+
y13*Fe_cat_tem[34]+ y5*Fe_cat_tem[35]+ y16*Fe_cat_tem[36];
(* A_T4_N_I_5 Begin*)
WriteLn (ArchivoT4, spc,O_, spc,V_, spc,S_, spc,H_, spc,S04_);
(* A_T4_N_I_5 End*)
(* A_T3_N_I_4 Begin*)
Write (ArchivoT3, ' tiempo ', ' 0 - Csa7 ', ' 0 - Csta7 ');
Write (ArchivoT3, ' 0 - Csa8 ', ' 0 - Csta8 ', ' 0 - Csa9 ');
Write (ArchivoT3, ' 0 - Csta9 ', ' 0 - Csa10 ', ' 0 - Csta10 ');
Write (ArchivoT3, ' V - Csa7 ', ' V - Csta7 ', ' V - Csa8 ');
Write (ArchivoT3, ' V - Csta8 ', ' V - Csa9 ', ' V - Csta9 ');
Write (ArchivoT3, ' S - Csa7 ', ' S - Csta7 ', ' S - Csa8 ');
Write (ArchivoT3, ' S - Csta8 ', ' S - Csa9 ', ' S - Csta9 ');
Write (ArchivoT3, ' S - Csa10 ', ' S - Csta10 ', ' H - Csa10 ');
Write (ArchivoT3, ' H - Csta10 ', ' S04 - Csa7 ', ' S04 - Csta7 ');
Write (ArchivoT3, ' S04 - Csa8 ', ' S04 - Csta8 ', ' S04 - Csa9 ');

```

```

WriteLn (ArchivoT3, ' " S04 - Csta9 "', ' " S04 - Csa10 "', ' " S04 - Csta10"');
Write (ArchivoT3, x0: 9: 5,spc, y7*Fe_anl_tem[1]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y18*Fe_anl_tem[2]: 15: 13,spc, y8*Fe_anl_tem[3]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y19*Fe_anl_tem[4]: 15: 13,spc, y9*Fe_anl_tem[5]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y20*Fe_anl_tem[6]: 15: 13,spc, y10*Fe_anl_tem[7]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y21*Fe_anl_tem[8]: 15: 13,spc, y7*Fe_anl_tem[9]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y18*Fe_anl_tem[10]: 15: 13,spc, y8*Fe_anl_tem[11]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y19*Fe_anl_tem[12]: 15: 13,spc, y9*Fe_anl_tem[13]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y20*Fe_anl_tem[14]: 15: 13,spc, y7*Fe_anl_tem[15]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y18*Fe_anl_tem[16]: 15: 13,spc, y8*Fe_anl_tem[17]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y19*Fe_anl_tem[18]: 15: 13,spc, y9*Fe_anl_tem[19]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y20*Fe_anl_tem[20]: 15: 13,spc, y10*Fe_anl_tem[21]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y21*Fe_anl_tem[22]: 15: 13,spc, y10*Fe_anl_tem[23]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y21*Fe_anl_tem[24]: 15: 13,spc, y7*Fe_anl_tem[25]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y18*Fe_anl_tem[26]: 15: 13,spc, y8*Fe_anl_tem[27]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y19*Fe_anl_tem[28]: 15: 13,spc, y9*Fe_anl_tem[29]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y20*Fe_anl_tem[30]: 15: 13,spc, y10*Fe_anl_tem[31]: 15: 13,spc);
WriteLn (ArchivoT3, y21*Fe_anl_tem[32]: 15: 13,spc);
(* A_T3_N_I_4 End*)
O_ := y7*Fe_anl_tem[1]+ y18*Fe_anl_tem[2]+ y8*Fe_anl_tem[3]+
y19*Fe_anl_tem[4]+ y9*Fe_anl_tem[5]+ y20*Fe_anl_tem[6]+
y10*Fe_anl_tem[7]+ y21*Fe_anl_tem[8];
V_ := y7*Fe_anl_tem[9]+ y18*Fe_anl_tem[10]+ y8*Fe_anl_tem[11]+ y19*Fe_anl_tem[12]+
y9*Fe_anl_tem[13]+ y20*Fe_anl_tem[14];
S_ := y7*Fe_anl_tem[15]+ y18*Fe_anl_tem[16]+ y8*Fe_anl_tem[17]+ y19*Fe_anl_tem[18]+
y9*Fe_anl_tem[19]+ y20*Fe_anl_tem[20]+ y10*Fe_anl_tem[21]+ y21*Fe_anl_tem[22];
H_ := y10*Fe_anl_tem[23]+ y21*Fe_anl_tem[24];
S04_:= y7*Fe_anl_tem[25]+ y18*Fe_anl_tem[26]+ y8*Fe_anl_tem[27]+ y19*Fe_anl_tem[28]+
y9*Fe_anl_tem[29]+ y20*Fe_anl_tem[30]+ y10*Fe_anl_tem[31]+ y21*Fe_anl_tem[32];
(* A_T5_N_I_6 Begin*)
WriteLn (ArchivoT5, spc,O_, spc,V_, spc,S_, spc,H_, spc,S04_);
(* A_T5_N_I_6 End*)
Inc [1] := 0; Inc [2] := 0.5; Inc [3] := 0.5; Inc [4] := 1;
Inter := Trunc((xn- x0)/ h);
For p0 := 1 To Inter Do Begin
  For j := 1 To 22 Do
    kk[0, j] := 0.0;
  For i :=1 To 4 Do Begin
    x := x0 + Inc[i] * h ;
    y1 := y1 + Inc[i] * h * kk[i-1, 1];
    y2 := y2 + Inc[i] * h * kk[i-1, 2];
    y3 := y3 + Inc[i] * h * kk[i-1, 3];
    y4 := y4 + Inc[i] * h * kk[i-1, 4];
    y5 := y5 + Inc[i] * h * kk[i-1, 5];
    y6 := y6 + Inc[i] * h * kk[i-1, 6];
    y7 := y7 + Inc[i] * h * kk[i-1, 7];
  End
End

```

```

y8 := y8 + Inc[i] * h * kk[i-1, 8];
y9 := y9 + Inc[i] * h * kk[i-1, 9];
y10 := y10 + Inc[i] * h * kk[i-1, 10];
y11 := y11 + Inc[i] * h * kk[i-1, 11];
y12 := y12 + Inc[i] * h * kk[i-1, 12];
y13 := y13 + Inc[i] * h * kk[i-1, 13];
y14 := y14 + Inc[i] * h * kk[i-1, 14];
y15 := y15 + Inc[i] * h * kk[i-1, 15];
y16 := y16 + Inc[i] * h * kk[i-1, 16];
y17 := y17 + Inc[i] * h * kk[i-1, 17];
y18 := y18 + Inc[i] * h * kk[i-1, 18];
y19 := y19 + Inc[i] * h * kk[i-1, 19];
y20 := y20 + Inc[i] * h * kk[i-1, 20];
y21 := y21 + Inc[i] * h * kk[i-1, 21];
y22 := y22 + Inc[i] * h * kk[i-1, 22];
C1sc :=y1; C2sc :=y2; C3sc :=y3; C4sc :=y4; C5sc:=y5;
C6sc :=y6; C7sa :=y7; C8sa :=y8; C9sa :=y9; C10sa:=y10;
C11sa :=y11; C1stc :=y12; C2stc :=y13; C3stc :=y14; C4stc :=y15;
C5stc :=y16; C6stc :=y17; C7sta :=y18; C8sta :=y19;
C9sta:=y20; C10sta :=y21; C11sta :=y22;
kk[i,1] := Conc(1);
kk[i,2] := Conc(2);   kk[i,3] := Conc(3);   kk[i,4] := Conc(4);
kk[i,5] := Conc(5);   kk[i,6] := Conc(6);   kk[i,7] := Conc(7);
kk[i,8] := Conc(8);   kk[i,9] := Conc(9);   kk[i,10] := Conc(10);
kk[i,11] := Conc(11);  kk[i,12] := Conc(12);  kk[i,13] := Conc(13);
kk[i,14] := Conc(14);  kk[i,15] := Conc(15);  kk[i,16] := Conc(16);
kk[i,17] := Conc(17);  kk[i,18] := Conc(18);  kk[i,19] := Conc(19);
kk[i,20] := Conc(20);  kk[i,21] := Conc(21);  kk[i,22] := Conc(22);
end;
x0:=x;
y1 := y1 + h * (kk[1,1] + 2 * (kk[2,1] + kk[3,1]) + kk[4,1]) / 6;
(* con _t[p0, 1] := y1;*)
y2 := y2 + h * (kk[1,2] + 2 * (kk[2,2] + kk[3,2]) + kk[4,2]) / 6;
(* con _t[p0, 2] := y2;*)
y3 := y3 + h * (kk[1,3] + 2 * (kk[2,3] + kk[3,3]) + kk[4,3]) / 6;
(* con _t[p0, 3] := y3;*)
y4 := y4 + h * (kk[1,4] + 2 * (kk[2,4] + kk[3,4]) + kk[4,4]) / 6;
(* con _t[p0, 4] := y4;*)
y5 := y5 + h * (kk[1,5] + 2 * (kk[2,5] + kk[3,5]) + kk[4,5]) / 6;
(* con _t[p0, 5] := y5;*)
y6 := y6 + h * (kk[1,6] + 2 * (kk[2,6] + kk[3,6]) + kk[4,6]) / 6;
(* con _t[p0, 6] := y6;*)
y7 := y7 + h * (kk[1,7] + 2 * (kk[2,7] + kk[3,7]) + kk[4,7]) / 6;
(* con _t[p0, 7] := y7;*)
y8 := y8 + h * (kk[1,8] + 2 * (kk[2,8] + kk[3,8]) + kk[4,8]) / 6;
(* con _t[p0, 8] := y8;*)

```



```

y9 := y9 + h * (kk[1,9] + 2 * (kk[2,9] + kk[3,9]) + kk[4,9]) / 6;
(* con _t[p0, 9] := y9;*)
y10 := y10 + h * (kk[1,10] + 2 * (kk[2,10] + kk[3,10]) + kk[4,10]) / 6;
(* con _t[p0, 10] := y10;*)
y11 := y11 + h * (kk[1,11] + 2 * (kk[2,11] + kk[3,11]) + kk[4,11]) / 6;
(* con _t[p0, 11] := y11;*)
y12 := y12 + h * (kk[1,12] + 2 * (kk[2,12] + kk[3,12]) + kk[4,12]) / 6;
(* con _t[p0, 12] := y12;*)
y13 := y13 + h * (kk[1,13] + 2 * (kk[2,13] + kk[3,13]) + kk[4,13]) / 6;
(* con _t[p0, 13] := y13;*)
y14 := y14 + h * (kk[1,14] + 2 * (kk[2,14] + kk[3,14]) + kk[4,14]) / 6;
(* con _t[p0, 14] := y14;*)
y15 := y15 + h * (kk[1,15] + 2 * (kk[2,15] + kk[3,15]) + kk[4,15]) / 6;
(* con _t[p0, 15] := y15;*)
y16 := y16 + h * (kk[1,16] + 2 * (kk[2,16] + kk[3,16]) + kk[4,16]) / 6;
(* con _t[p0, 16] := y16;*)
y17 := y17 + h * (kk[1,17] + 2 * (kk[2,17] + kk[3,17]) + kk[4,17]) / 6;
(* con _t[p0, 17] := y17;*)
y18 := y18 + h * (kk[1,18] + 2 * (kk[2,18] + kk[3,18]) + kk[4,18]) / 6;
(* con _t[p0, 18] := y18;*)
y19 := y19 + h * (kk[1,19] + 2 * (kk[2,19] + kk[3,19]) + kk[4,19]) / 6;
(* con _t[p0, 19] := y19;*)
y20 := y20 + h * (kk[1,20] + 2 * (kk[2,20] + kk[3,20]) + kk[4,20]) / 6;
(* con _t[p0, 20] := y20;*)
y21 := y21 + h * (kk[1,21] + 2 * (kk[2,21] + kk[3,21]) + kk[4,21]) / 6;
(* con _t[p0, 21] := y21;*)
y22 := y22 + h * (kk[1,22] + 2 * (kk[2,22] + kk[3,22]) + kk[4,22]) / 6;
(* con _t[p0, 22] := y22;*)
(* A_T6_N_I_7 Begin *)
(* A_T7_N_I_8 Begin *)
  Write (ArchivoT6,spc, 2 * (y2 - z_2) * Vc * Cte_F: 15: 13, spc);
  Write (ArchivoT6,spc, 1 * (y3 - z_3) * Vc * Cte_F: 15: 13, spc);
  WriteLn (ArchivoT6,spc, 1 * (y4 - z_4) * Vc * Cte_F: 15: 13, spc);
  Write (ArchivoT7,spc, 2 * (y8 - z_8) * Va * Cte_F: 15: 13, spc);
  WriteLn (ArchivoT7,spc, 1 * (y9 - z_9) * Va * Cte_F: 15: 13, spc);
(* A_T7_N_I_8 End *)
(* A_T6_N_I_7 End *)
  Write (#10,'t=' ,x:9:5, ' C1sc ',y1:15:13, ' C2sc ',y2:15:13, ' C3sc ',y3:15:13);
  WriteLn (' C4sc ',y4:15:13,' C5sc ',y5:15:13);
  Write (' ':9,' C6sc ',y6:15:13, ' C7sa ',y7:15:13, ' C8sa ',y8:15:13,
  ' C9sa ',y9:15:13);
  Write (' C10sa ',y10:15:13,' C11sa ',y11:15:13,' C12stc ',y12:15:13,'
  C13stcs ',y13:15:13);
  Write (' C14stc ',y14:15:13,' C15stc ',y15:15:13,' C16stc ',y16:15:13,'
  C17stc ',y17:15:13,' C18sta ',y18:15:13);
  WriteLn (' C19sta ',y19:15:13,' C20sta ',y20:15:13,' C21sta ',y21:15:13,

```



```

' C22sta ',y22:15:13);
Write (ArchivoT1, x0: 9: 5,spc, y1:15: 13,spc, y2:15: 13,spc, y3:15: 13,spc);
Write (ArchivoT1, y4:15: 13,spc, y5:15: 13,spc, y6:15: 13,spc, y7:15: 13,spc);
Write (ArchivoT1, y8:15: 13,spc, y9:15: 13,spc, y10:15: 13,spc, y11:15: 13,spc);
Write (ArchivoT1, y12:15: 13,spc, y13:15: 13,spc, y14:15: 13,spc, y15:15: 13,spc);
Write (ArchivoT1, y16:15: 13,spc, y17:15: 13,spc, y18:15: 13,spc, y19:15: 13,spc);
WriteLn (ArchivoT1, y20:15: 13,spc, y21:15: 13,spc, y22:15: 13,spc);
(* A_T2_N_I_3 Begin *)
Write (ArchivoT2, x0: 9: 5,spc, y1*Fe_cat_tem[1]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y12*Fe_cat_tem[2]: 15: 13,spc, y2*Fe_cat_tem[3]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y13*Fe_cat_tem[4]: 15: 13,spc, y3*Fe_cat_tem[5]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y14*Fe_cat_tem[6]: 15: 13,spc, y4*Fe_cat_tem[7]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y15*Fe_cat_tem[8]: 15: 13,spc, y5*Fe_cat_tem[9]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y16*Fe_cat_tem[10]: 15: 13,spc, y1*Fe_cat_tem[11]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y12*Fe_cat_tem[12]: 15: 13,spc, y2*Fe_cat_tem[13]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y13*Fe_cat_tem[14]: 15: 13,spc, y3*Fe_cat_tem[15]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y14*Fe_cat_tem[16]: 15: 13,spc, y4*Fe_cat_tem[17]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y15*Fe_cat_tem[18]: 15: 13,spc, y1*Fe_cat_tem[19]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y12*Fe_cat_tem[20]: 15: 13,spc, y2*Fe_cat_tem[21]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y13*Fe_cat_tem[22]: 15: 13,spc, y5*Fe_cat_tem[23]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y16*Fe_cat_tem[24]: 15: 13,spc, y3*Fe_cat_tem[25]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y14*Fe_cat_tem[26]: 15: 13,spc, y4*Fe_cat_tem[27]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y15*Fe_cat_tem[28]: 15: 13,spc, y5*Fe_cat_tem[29]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y16*Fe_cat_tem[30]: 15: 13,spc, y1*Fe_cat_tem[31]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y12*Fe_cat_tem[32]: 15: 13,spc, y2*Fe_cat_tem[33]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT2, y13*Fe_cat_tem[34]: 15: 13,spc, y5*Fe_cat_tem[35]: 15: 13,spc);
WriteLn (ArchivoT2,spc, y16*Fe_cat_tem[36]: 15: 13);
(* A_T2_N_I_3 End *)
O_ := y1*Fe_cat_tem[1]+ y12*Fe_cat_tem[2]+ y2*Fe_cat_tem[3]+ y13*Fe_cat_tem[4]+
y3*Fe_cat_tem[5]+ y14*Fe_cat_tem[6]+ y4*Fe_cat_tem[7]+ y15*Fe_cat_tem[8]+
y5*Fe_cat_tem[9]+ y16*Fe_cat_tem[10];
V_ := y1*Fe_cat_tem[11]+ y12*Fe_cat_tem[12]+ y2*Fe_cat_tem[13]+
y13*Fe_cat_tem[14]+ y3*Fe_cat_tem[15]+ y14*Fe_cat_tem[16]+ y4*Fe_cat_tem[17]+
y15*Fe_cat_tem[18];
S_ := y1*Fe_cat_tem[19]+ y12*Fe_cat_tem[20]+ y2*Fe_cat_tem[21]+ y13*Fe_cat_tem[22]+
y5*Fe_cat_tem[23]+ y16*Fe_cat_tem[24];
H_ := y3*Fe_cat_tem[25]+ y14*Fe_cat_tem[26]+ y4*Fe_cat_tem[27]+ y15*Fe_cat_tem[28]+
y5*Fe_cat_tem[29]+ y16*Fe_cat_tem[30];
S04_:= y1*Fe_cat_tem[31]+ y12*Fe_cat_tem[32]+ y2*Fe_cat_tem[33]+ y13*Fe_cat_tem[34]+
y5*Fe_cat_tem[35]+ y16*Fe_cat_tem[36];
(* A_T4_N_I_5 Begin *)
WriteLn (ArchivoT4, spc,O_, spc,V_, spc,S_, spc,H_, spc,S04_);
(* A_T4_N_I_5 End*)
(* A_T3_N_I_4 Begin*)
Write (ArchivoT3, x0: 9: 5,spc, y7*Fe_anl_tem[1]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y18*Fe_anl_tem[2]: 15: 13,spc, y8*Fe_anl_tem[3]: 15: 13,spc);

```

```

Write (ArchivoT3, y19*Fe_anl_tem[4]: 15: 13,spc, y9*Fe_anl_tem[5]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y20*Fe_anl_tem[6]: 15: 13,spc, y10*Fe_anl_tem[7]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y21*Fe_anl_tem[8]: 15: 13,spc, y7*Fe_anl_tem[9]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y18*Fe_anl_tem[10]: 15: 13,spc, y8*Fe_anl_tem[11]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y19*Fe_anl_tem[12]: 15: 13,spc, y9*Fe_anl_tem[13]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y20*Fe_anl_tem[14]: 15: 13,spc, y7*Fe_anl_tem[15]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y18*Fe_anl_tem[16]: 15: 13,spc, y8*Fe_anl_tem[17]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y19*Fe_anl_tem[18]: 15: 13,spc, y9*Fe_anl_tem[19]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y20*Fe_anl_tem[20]: 15: 13,spc, y10*Fe_anl_tem[21]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y21*Fe_anl_tem[22]: 15: 13,spc, y10*Fe_anl_tem[23]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y21*Fe_anl_tem[24]: 15: 13,spc, y7*Fe_anl_tem[25]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y18*Fe_anl_tem[26]: 15: 13,spc, y8*Fe_anl_tem[27]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y19*Fe_anl_tem[28]: 15: 13,spc, y9*Fe_anl_tem[29]: 15: 13,spc);
Write (ArchivoT3, y20*Fe_anl_tem[30]: 15: 13,spc, y10*Fe_anl_tem[31]: 15: 13,spc);
WriteLn (ArchivoT3, y21*Fe_anl_tem[32]: 15: 13,spc);
(* A_T3_N_I_4 End*)
O_ := y7*Fe_anl_tem[1]+ y18*Fe_anl_tem[2]+ y8*Fe_anl_tem[3]+ y19*Fe_anl_tem[4]+
y9*Fe_anl_tem[5]+ y20*Fe_anl_tem[6]+ y10*Fe_anl_tem[7]+ y21*Fe_anl_tem[8];
V_ := y7*Fe_anl_tem[9]+ y18*Fe_anl_tem[10]+ y8*Fe_anl_tem[11]+ y19*Fe_anl_tem[12]+
y9*Fe_anl_tem[13]+ y20*Fe_anl_tem[14];
S_ := y7*Fe_anl_tem[15]+ y18*Fe_anl_tem[16]+ y8*Fe_anl_tem[17]+ y19*Fe_anl_tem[18]+
y9*Fe_anl_tem[19]+ y20*Fe_anl_tem[20]+ y10*Fe_anl_tem[21]+ y21*Fe_anl_tem[22];
H_ := y10*Fe_anl_tem[23]+ y21*Fe_anl_tem[24];
S04_:= y7*Fe_anl_tem[25]+ y18*Fe_anl_tem[26]+ y8*Fe_anl_tem[27]+ y19*Fe_anl_tem[28]+
y9*Fe_anl_tem[29]+ y20*Fe_anl_tem[30]+ y10*Fe_anl_tem[31]+ y21*Fe_anl_tem[32];
(* A_T5_N_I_6 Begin*)
WriteLn (ArchivoT5, spc,O_, spc,V_, spc,S_, spc,H_, spc,S04_);
(* A_T5_N_I_6 End*)
    z_2:= y2; z_3:= y3; z_4:= y4; z_7:= y7; z_9:= y9;
    End;
End;
Procedure almacena; (* grabación de datos *)
Begin
    NomIden1 := 'C:\Datos01.Txt';
    NomIden2 := 'C:\Concen01.Txt';
    NomIden3 := 'C:\MasCat01.Txt';
    NomIden4 := 'C:\MasAnl01.Txt';
    NomIden5 := 'C:\SumaCa01.Txt';
    NomIden6 := 'C:\SumaAn01.Txt';
    NomIden7 := 'C:\e_an.Txt';
    NomIden8 := 'C:\e_ca.Txt';
    Assign (ArchivoT0, NomIden1);
    Assign (ArchivoT1, NomIden2);
    Assign (ArchivoT2, NomIden3);
    Assign (ArchivoT3, NomIden4);
    Assign (ArchivoT4, NomIden5);

```

```
Assign (ArchivoT5, NomIden6);
Assign (ArchivoT6, NomIden7);
Assign (ArchivoT7, NomIden8);
ReWrite (ArchivoT0);
ReWrite (ArchivoT1);
ReWrite (ArchivoT2);
ReWrite (ArchivoT3);
ReWrite (ArchivoT4);
ReWrite (ArchivoT5);
ReWrite (ArchivoT6);
ReWrite (ArchivoT7);
  Captura;
  RK_4(xn, x0, h);
Close (ArchivoT0);
Close (ArchivoT1);
Close (ArchivoT2);
Close (ArchivoT3);
Close (ArchivoT4);
Close (ArchivoT5);
Close (ArchivoT6);
Close (ArchivoT7);
End;
Begin
  Repeat
    Almacena;
    VDatos;
    TEsc := ReadKey
  Until TEsc= #27
End.
```