Artículo de Investigación. Revista Ciencia e Ingeniería. Vol. 41, No. 3, pp. 257-264, agosto-noviembre, 2020.
ISSN 1316-7081. ISSN Elect. 2244-8780 Universidad de los Andes (ULA)

El vanadio como fuente de energía

Vanadium as an energy source

Márquez Olga[1*]; Márquez, Jairo[1]; Balladores, Yanpiero[2]; Márquez, Keyla [3]
[1]Laboratorio de Electroquímica, Grupo de Energía y Petróleo, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101 – Venezuela
[2]Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) Laboratorio de Materiales para Tecnologías Emergentes (LaMTE). Centro de Investigación y Tecnología de Materiales (CITeMa) San Antonio de los Altos: Venezuela 1020-A.
[3]Núcleo Universitario Alberto Adriani, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, El Vigía 5145 – Venezuela
olgamq@ula.ve

Resumen

Se destaca la importancia del vanadio como material estratégico en el campo energético, sin mencionar su importancia en el área de la metalurgia. Se presentan resultados de la detección y determinación de vanadio en crudos pesados y extrapesados venezolanos, usando técnicas electroquímicas y espectroelectroquímicas. Adicionalmente, se hace énfasis en el alto contenido de vanadio presente en los crudos venezolanos, convirtiendo al país en una de las más altas reservas mundiales de ese metal. Se describe brevemente una propuesta para la construcción de una celda redox de flujo de vanadio, como una fuente alterna de energía

Palabras claves: Vanadio, crudos venezolanos, desmetalización de crudos, celda redox de flujo

Abstract

The importance of Vanadium as a strategic material in the energy field is highlighted, not to mention its importance in the area of metallurgy. Results of the detection and determination of Vanadium in Venezuelan heavy and extraheavy crudes are presented, using electrochemical and spectroelectrochemical techniques. Additionally, emphasis is placed on the high content of vanadium in Venezuelan crudes, making the country one of the word highest reserves of that metal. A proposal by the ULA electrochemistry laboratory for the construction of a flow vanadium redox cell as an alternative energy source is briefly described.

Key words: Vanadium, Venezuelan crudes, crude oil demetalization, flow redox cell

1 Introducción

El Vanadio podría ser un gran protagonista para la revolución de las energías renovables. Se utiliza en las baterías de flujo con capacidad para almacenar grandes cantidades de energía casi indefinidamente, mientras se conserve la actividad redox. Los crudos venezolanos contienen cantidades elevadas de níquel y vanadio, entre otros. El proceso convencional para la remoción de metales normalmente opera a altas presiones (1500-2500 psi) y temperaturas (380-450 ºC). La vía electroquímica ha mostrado ser exitosa para la desmetalización de metaloporfirinas comerciales y porfirinas metalizadas presentes en crudos, y controlando la concentración de protones, se ha logrado una desmetalización del 98% (Welter y col., 2009, Ovalles y col., 1996). Los crudos pesados y extrapesados venezolanos contienen una alta concentración de Vanadio, la mayoría formando compuestos porfirínicos, casi en su totalidad como especies de vanadilo. Son compuestos electroactivos y sufren varios procesos Redox. Los potenciales de media onda a los cuales ocurren estos procesos variarán con diferentes parámetros, algunos de los cuales se relacionan con el tipo y el estado de oxidación del ion metálico y a las condiciones de la solución (Kadish y col., 2003). En los crudos venezolanos, el contenido de vanadio es alto (≈ 50 a 100 ppm dependiendo de la veta). La presencia de metales en el petróleo le resta comercialización debido al envenenamiento que sufren los catalizadores utilizados en los proceso de refinación, lo cual implica altos costos de operación. En principio, el proceso electroquímico es importante ya que permite la experimentación a temperaturas y presiones bajas; esta vía implica una ruta menos drástica y de menor costo que las ya existentes, preservando así los núcleos porfirínicos y por lo tanto, el resto de propiedades del crudo. A través de este método se podría aislar el metal (Welter K. y col., 2009). Uno de los aspectos a destacar del Vanadio como material estratégico en el tema de energía es su aplicación en la construcción de baterías redox de flujo continuo (BRV) para la generación de fuentes alternas de energía (Joerissen y col., 2004; Márquez y col., 2014, Márquez. y col., 2018; Ponce de León, 2006). Las BRV se basan en la propiedad del Vanadio de existir en cuatro estados de oxidación diferentes; la Figura 1 ilustra el esquema básico de un sistema de celda de flujo redox de Vanadio, en la cual ocurren las reacciones mostradas en las ecuaciones 1- 3:

En el cátodo:

$$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O \qquad (1)$$

En el ánodo:

$$\boldsymbol{V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + e^-} \qquad (2)$$

Reacción total:

$$V^{2+} + VO_2^+ + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + V^{3+} + H_2O \qquad (3)$$

Es primordial la presencia del H_2O y los H^+ en el sistema, para mantener el balance de carga y la estequiometría.

La BRV se diferencia de las baterías convencionales de dos maneras:

1.- La reacción ocurre entre dos electrolitos, en lugar de un electrolito y un electrodo, por lo que no hay pérdidas por electrodeposición ni consumo de especie electroactiva durante los ciclos de la batería.

2.- Los electrolitos son almacenados en un tanque externo y circulan a través del ensamblaje (figura 1).

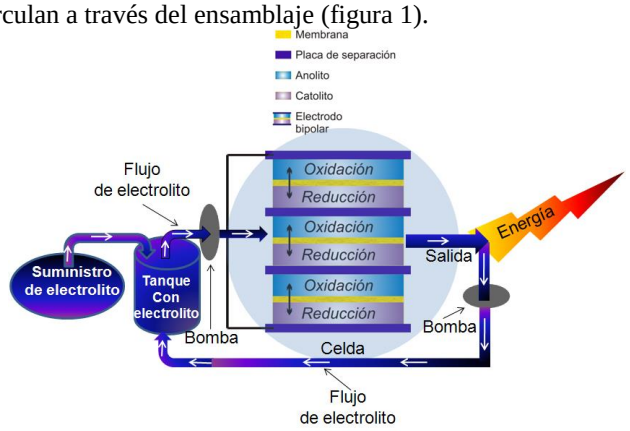


Figura 1.- Esquema básico de un sistema de celda de flujo redox de Vanadio

Cuando se carga la batería, se invierten tanto la reacción como el flujo. Es preciso mantener el suministro de electrolito en la entrada del sistema (para mantener continuamente el proceso en funcionamiento) y acoplar, en la salida, un sistema de almacenaje de la energía liberada por la reacción total, a fin de ser utilizada. Es preciso aclarar lo que está ocurriendo en el sistema: se sabe que los cambios de concentración son proporcionales a la velocidad de la reacción y, de acuerdo a las ecuaciones 1 y 2, está involucrada la transferencia de un electrón cada vez que ocurre la reacción, de manera que también los cambios de concentración son proporcionales a la corriente eléctrica, i. que fluye a través de la celda. Luego, la carga Q_C (C) que pasa durante un tiempo t (s) está definida por la ecuación 4:

$$Q_C = n + ne^- = \int_0^t i(t)dt \qquad (4)$$

Donde n es el número de moles de electrones transferidos y e^- es la carga elemental del electrón. El número de electrones (n) transferidos cuando pasa una corriente i, está definido por la ecuación 5.

$$n = \frac{1}{eN_A}\int_0^t i(t)dt \ \ (mol) \qquad (5)$$

Donde N_A es el número de Avogadro.

La velocidad de flujo molar de electrones, $\bar{N}_{e^-}$, se puede entonces representar por la ecuación 6:

$$\bar{N}e^{-}(t) = \frac{1}{eN_A}\, i(t) \qquad (6)$$

Cada electrón liberado en el ánodo, por un ion de Vanadio, viaja a través del arreglo de electrodos y es capturado en el cátodo para que ocurra la reducción. En el caso de una batería, donde hay un arreglo de varias celdas (N_{cel}), los electrones fluyen a lo largo del electrodo bipolar hacia la celda adyacente (Figura 1); De tal manera, la velocidad de flujo molar total de electrones ($\bar{N}_{e^-_{total}}$) se puede calcular multiplicando la ecuación 6 por el número de celdas que componen la batería (Ecuación 7)

$$\bar{N}_{e^-}(t) = \frac{N_{cel}}{eN_A}\, \boldsymbol{i(t)} = \frac{N_{cel}}{F} \quad (\boldsymbol{mol\ s^{-1}}) \qquad (\mathbf{7})$$

Por convención, se ha establecido que se considera positiva la corriente de descarga de la batería redox de Vanadio. Ahora está claro que las concentraciones de Vanadio cambian dentro de las celdas durante su operación. Esto implica que no hay una distribución uniforme de la concentración sino que hay varios componentes: la concentración en el tanque (C_{tanque}), la concentración a la entrada de la celda ($C_{entrada}$), la concentración dentro de la celda (C_{cel}) y la concentración a la salida (C_{salida}). Una primera aproximación que debe hacerse es que, como el tamaño del tanque de electrolito es muy grande, comparado con la velocidad de flujo del electrolito, se considera que la variación de la concentración debido al flujo es despreciable y, por consiguiente, C_{tanque} se considera homogénea y la $C_{entrada}$ es igual a la C_{tanque}. La concentración inicial de entrada (C_{ini}) será entonces:

$$\boldsymbol{C_{ini}(t) = C_{tanque}(t)}$$

$$= \boldsymbol{C_{ini}^{tanque} + \frac{1}{V_{tanque}} \int_0^t \beta\, \bar{N}_{e^-_{total}}(t)dt}$$

$$= \boldsymbol{C_{ini}^{tanque} + \frac{1}{V_{tanque}} \int_0^t \frac{\beta}{F} i(t)dt} \quad \boldsymbol{mol\ L^{-1}} \qquad (\mathbf{8})$$

Donde V_{tanque} es el volumen del tanque y $\boldsymbol{\beta}$ es un factor de proporcionalidad relacionada con la dirección de la reacción: Para los iones V^{2+} y V^{5+}, $\boldsymbol{\beta = -1}$, mientras que para los iones V^{3+} y V^{4+}, $\boldsymbol{\beta = +1}$

Se puede aproximar el valor de la concentración de la celda (C_{cel}) como un promedio entre la entrada y la salida (9):

$$\boldsymbol{C_{cel}}\,(t)\ \frac{\boldsymbol{C_{entrada}(t) + C_{salida}(t)}}{\mathbf{2}} \quad \boldsymbol{mol\ L^{-1}} \qquad (\mathbf{9})$$

En la práctica, para obtener una BRV funcional, se debe hacer un ensamblaje de varias celdas unitarias, usando electrodos bipolares como se ilustra en la figura 1, de acuerdo a la cantidad de energía requerida. El escalado debe tener en cuenta el tamaño de los electrodos, el número de electrodos y el número de unidades bipolares incorporadas al ensamblaje. Es de destacar que, a diferencia de otros tipos de baterías, la potencia generada por la BRV depende del número de celdas en el ensamblaje y el área efectiva de los electrodos en forma separada de la capacidad de almacenaje de la energía producida, la cual es dependiente de la concentración y volumen del analito.

Las figuras de mérito más relevantes en la evaluación de una BRV se pueden describir como (C. Ponce de León y col., 2006):

Eficiencia en voltaje

$$\%\,\boldsymbol{V} = \frac{\boldsymbol{V_{cc_{descarga}}}}{\boldsymbol{V_{cc_{carga}}}}\,\mathbf{100} \qquad (\mathbf{10})$$

Donde:

$\mathbf{V_{cc(descarga)}}$ **y** $\mathbf{V_{cc\ (carga)}}$ son los voltajes de descarga y carga, respectivamente, de la celda a un tiempo determinado durante la operación de la celda.

Eficiencia en la carga

$$\%\,\boldsymbol{Q} = \frac{\boldsymbol{Q_{descarga}}}{\boldsymbol{Q_{carga}}}\,\mathbf{100} \qquad (\mathbf{11})$$

Donde:

$\mathbf{Q_{(descarga)}}$ **y** $\mathbf{Q_{(carga)}}$ representan la carga de descarga y carga, respectivamente, de la celda a un tiempo determinado durante la operación de la celda

Eficiencia en la energía

$$\%\,\boldsymbol{E} = \frac{\boldsymbol{E_{descarga}}}{\boldsymbol{E_{carga}}}\,\mathbf{100} \qquad (\mathbf{12})$$

Donde:

$\mathbf{E_{(descarga)}}$ **y** $\mathbf{E_{(carga)}}$ representan la energía de descarga y carga, respectivamente, de la celda a un tiempo determinado durante la operación de la celda

Eficiencia en la potencia

$$\%\,\boldsymbol{P} = \frac{\boldsymbol{iV_{cc_{descarga}}}}{\boldsymbol{iV_{cc_{carga}}}}\,\mathbf{100} \qquad (\mathbf{13})$$

Donde:

$\boldsymbol{i}$ representa la corriente involucrada a un tiempo determinado, durante la operación de la celda

En este artículo se discutirán avances obtenidos en el laboratorio de electroquímica de la ULA, en relación al procesamiento de las porfirinas de vanadio presentes en crudos venezolanos, la extracción del metal por vía electroquímica, así como la propuesta del uso de este material estratégico para la generación de energía alterna mediante el sistema BRV

2 Experimental

Equipos

Los experimentos de voltametría se realizaron utilizando un Potenciostato / Galvanostato BAS 100 W. Para las electrólisis, de incorporó un módulo de poder Bas PWR-3 acoplado a una PC. En los estudios de espectroelectroquímica por FTIR in situ, se utilizó un equipo Perkin Elmer System 2000 FTIR con un detector MCT (Semiconductor de Mercurio, Cadmio, y Teluro) enfriado con nitrógeno líquido acoplado a un potenciostato / galvanostato 263 Princeton EG&G; y los estudios de espectroelectroquímica por UV de reflectancia especular se

realizaron en espectrofotómetro UV-visible OMA III: análisis óptico multicanal con una lámpara de tungsteno Oriel 66184 acoplado a un detector con arreglo de diodos y a un potenciostato / galvanostato 263 Princeton EG&G. Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron obtenidos usando un espectrofotómetro Bruker Avance DRX 400 MHz. Los estudios de UV-vis ex situ se realizaron utilizando un espectrómetro UV / Visible Lambda 3B Perkin Elmer de doble haz con lámpara de Tungsteno y Deuterio. La cuantificación de vanadio total se realizó en un espectrómetro de absorción atómica Varian SpectrAA 55, equipado con una lámpara de vanadio. Para la concentración de los extractos se utilizó un rotavapor marca Buchi modelo R-3000. Para la BRV se usó una membrana de Nafiion® 107 de intercanbio ionico.

Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de alta pureza (grado HPLC) y se utilizaron sin tratamiento. Las soluciones estándar se prepararon usando agua ultrapura (18 MΩ).

Celdas

Las celdas utilizadas en este trabajo se ilustran en la figura 2, (a) Montaje de la celda voltamétrica para la evaluación preliminar de los sistemas estudiados, (b) detalles de los componentes de esa celda, (c) celda electrolítica para el proceso de desmetalización del crudo (d) celda óptica para espectroelectroquímica de UV-Visible, in situ, (e) celda óptica para espectro electroquímica IR in situ (f) celda de flujo de membrana.

Electrodos

El electrodo de referencia utilizado en todos los estudios lo constituyó un alambre de plata en acetonitrilo conteniendo 0.1 M del medio electrolítico y 0.01 M de nitrato de plata ($AgNO_3$). Para los experimentos de voltametría y electrólisis (celdas 4 a y 4 c) los electrodos de trabajo fueron discos de carbón vítreo (0,196 cm^2 y 2,76 cm^2 de área geométrica, respectivamente) empotrados en un cilindro de teflon, mientras que el contraelectrodo fue una espiral de platino. En las celdas ópticas (4 d y 4e), el electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo, pulido a espejo y el contraelectrodo, un disco de platino. En la celda de flujo (4f) se usó un electrodo de felpa de carbón.

3 Resultados y discusión

Tratamiento del crudo

Los extractos porfirínicos se separaron del crudo utilizando el sistema mostrado en la figura 3. Para la preparación de las soluciones de los extractos se pesó 0.1 g de cada extracto y se diluyó en 50 ml del medio electrolítico correspondiente.

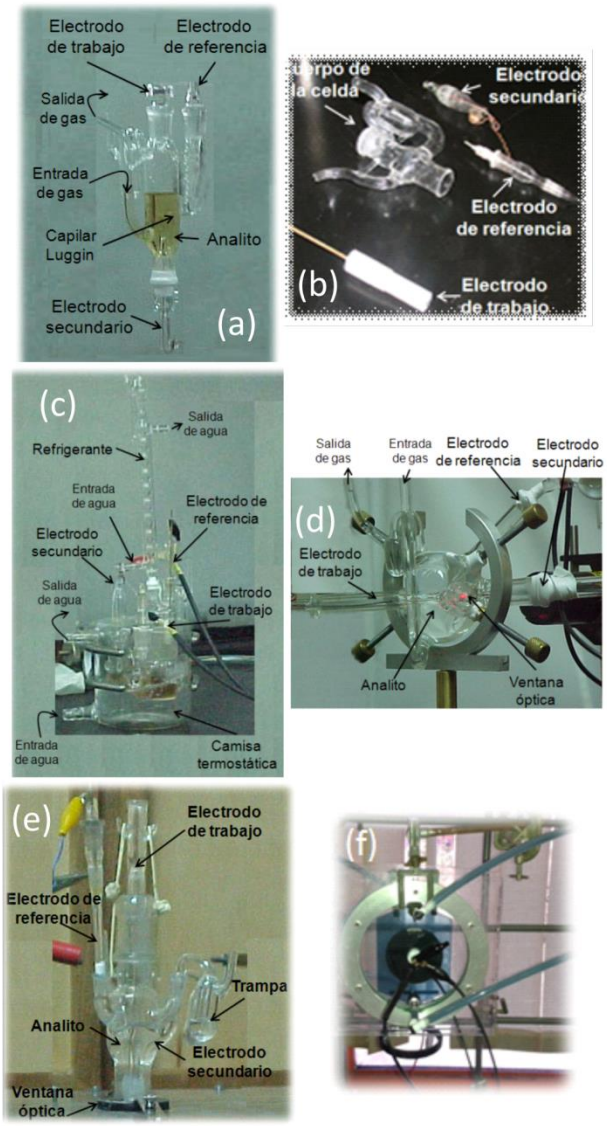


Figura 2.- Fotografías de las celdas electroquímicas utilizadas.

Voltametría Cíclica de los extractos

La figura 4 muestra la respuesta voltamétrica de las muestras de crudo a) del extracto 1 (0.1 g en 50 ml del medio electrolítico 1, en una solución 20% de $LiClO_4$, 0,5% de $HClO_4/CH_3CN$ a 50 $mV.s^{-1}$ sobre carbón vítreo), (b) el extracto 2 (0.1 g en 50 ml del medio electrolítico 2, en una solución 0,1 M de $(CH_3CH_2)_4N^+Cl^-$, 20% en CH_2OH, 0,5% en $HClO_4$/ CH_2Cl_2 a 25 $mV.s^{-1}$ sobre carbón vítreo), (c) La solución de Vanadio usada en la BRV a 50 $mV.s^{-1}$ sobre felpa de carbón.

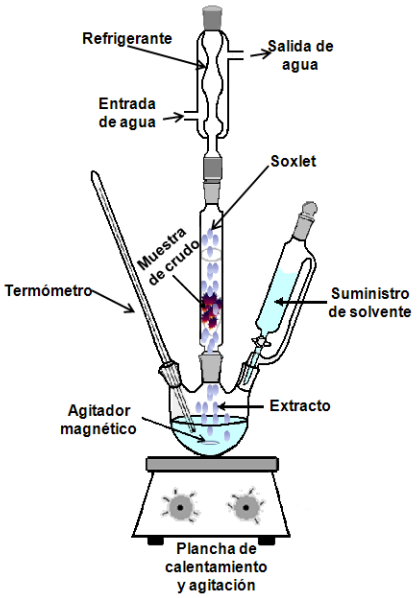


Figura 3.- Sistema de extracción tipo Soxlet utilizado

Se realizaron las electrólisis a un potencial de -1,90 V, de acuerdo a la información obtenida de la voltametría, durante 4 horas. Se hizo un seguimiento por voltametría de pulso diferencial (Figura 5a) y por UV-Visible exsitu (Figura 5b). La figura 6 muestra la superficie electródica antes de la electrólisis (6a), una fotografía usando microscopía óptica (6b) y una micrografía electrónica (6c). Los resultados fueron similares para los dos extractos evaluados, el porcentaje de devanadización fue del 93%..

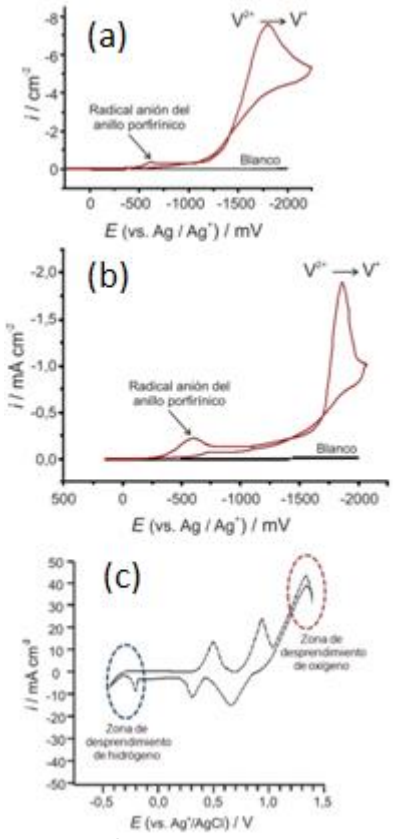


Figura 4.- Voltagramas cíclicos sobre electrodo de carbón (a) y (b) Devanadización de estractos de crudos sobre carbón vítreo (c) respuesta de la solución de Vanadio usada en la BRV a 50 mV.s^{-1} sobre felpa de carbón

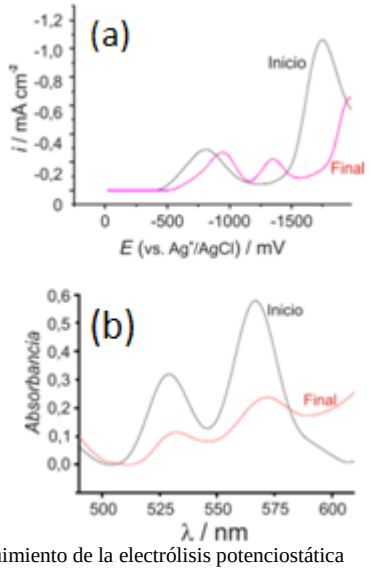


Figura 5. Seguimiento de la electrólisis potenciostática

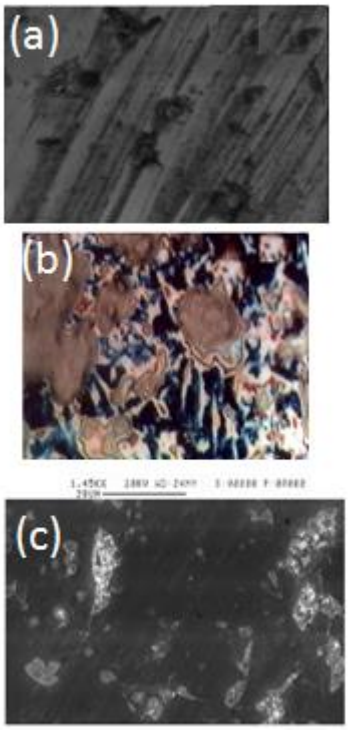


Figura 6. Fotografías de la superficie electródica antes y después de la electrólisis

Seguimiento Espectroelectroquímico de la remoción de vanadio

En este caso se utilizó un programa de escalón de potencial tomando los espectros cada 100 mV, empleando el intervalo de potencial en estudio (0 a –2100 mV). La ventana usada en la celda electroquímica fue de silicio, (Si).

Para los complejos macrocíclicos porfirínicos se encuentran varias bandas en el UV-visible (Figura 7a); la banda principal ($^1E_u \leftarrow {}^1A_{1g}$) es la transición electrónica asignada a $(\pi) \rightarrow (\pi^*)$ llamada banda Soret que se encuentra alrededor de los 400 nm (no se muestra en la figura por ser muy intensa) y las bandas de transferencia de carga del ligando (porfirina) al metal (LMCT) y transferencia de carga del metal al ligando (MLCT) entre 500 nm – 650 nm, llamadas bandas α y β en la figura 7a. Para el seguimiento de un proceso de demetalización de vanadio porfirínico por infrarrojo (Figura 7b) , hay que tener presente la existencia de tres zonas importantes a analizar: 1) la banda de estiramiento N-H a (3300–3360) cm^1, la cual solo está presente en las porfirinas libres, 2) la tensión N-H en el plano y fuera de plano a (1010–1120) cm^{-1} y (739–760) cm^{-1}, respectivamente y 3) la desaparición de la banda de estiramiento V=O entre (950 – 1035) cm^{-1}. La técnica utilizada en este caso fue espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier Interfacial Sustractiva Normalizada (SNIFTIRS), la cual provee información sobre las propiedades vibracionales de las moléculas en la capa fina (zona entre el electrodo de trabajo y la ventana de IR). Para confirmar que la banda en la región de 1008 cm^{-1} corresponde efectivamente al estiramiento del vanadilo y por lo tanto a una desmetalización sobre la superficie, se usó la polarización p (0°). Debido a la característica planar de la molécula porfirínica al momento de aplicar el potencial, el vanadilo debería estar perpendicular a la superficie del electrodo, por lo que la salida del metal sería confirmada por la desaparición de una banda con una polarización p; ahora al cambiar la polarización de la luz a s, no se debería observar la desaparición de la banda ya que el momento dipolar está en otra dirección, y esto es lo que se confirma en la figura 7b.

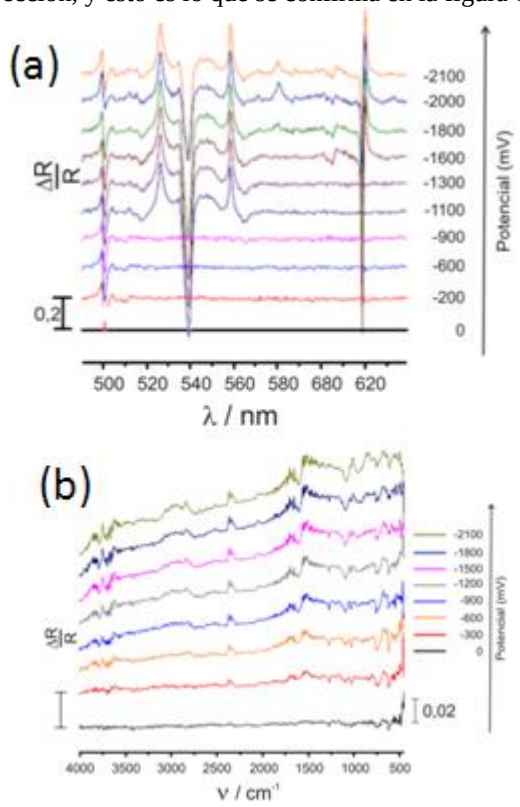


Figura 7. Seguimiento Espectroelectroquímico de la desmetalización de crudo pesado. (a) UV-Visible, (b) FTIR

Montaje de la Celda redox de Vanadio (de flujo)

La figura 8 muestra el montaje del sistema de flujo, que se está trabajando en el laboratorio de electroquímica de la ULA

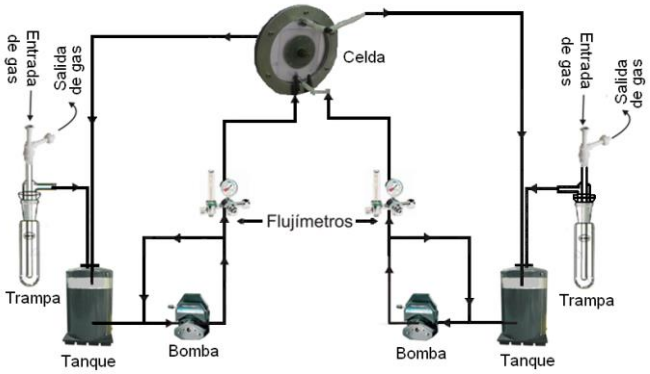


Figura 8.- Ensamblaje de la celda redox de Vanadio

4 Conclusión

El desarrollo actual de fuentes alternas de energía requiere también del desarrollo de dispositivos almacenadores de energía, por ejemplo, en condiciones de emergencia, de requerido alto almacenamiento, limitaciones de accesibilidad directa, funcionamiento ecológico y costo razonable. Están en desarrollo las baterías redox, entre ellas, la de Vanadio, que puede funcionar adicionalmente como celda de combustible. Los diseños y pruebas que se han realizado en el laboratorio de electroquímica de la ULA, en celdas estáticas y de flujo (Colt G.y col.) han dado altos rendimientos en carga (>92%), voltaje (>87%) y energía (>80%), y se ha logrado también la desvanadización de crudos (93%), su confirmación, su tratamiento y utilización en celdas, con similares resultados (resultados acá presentados). Se plantea ahora el escalado a baterías, a la búsqueda de resultados también exitosos para el uso y bienestar comunitario.

Referencias

Colt G, Márquez J, Martínez Y, Márquez OP, 2007, Evaluación de una celda redox de vanadio. Anales del 1er congreso Internacional científico/técnico de Ingeniería. Artículo Nº 0533.pp 1-14

Joerissen L. Juergen G, Fabjan, Ch.; Tomazic G. (2004). Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems».*Journal of Power Sources* 127 (1–2): 98-104

Kadish KM, E. Van Caemelbecke E, 2003, Electrochemistry of porphyrins and related macrocycles. J Solid State Electrochem. 7, 254-258

Márquez K, Márquez OP, Márquez J, 2014, Diseño de celda redox de vanadio y sistema con flujo de electrolito, Observador del conocimiento 2(6) 111- 118

Márquez K, Montilla M, Alarcón D, Márquez OP, Márquez J, Manfredy L, 2018, La celda y la batería redox de vanadio. Revista de Ingeniería y Tecnología Educativa (RITE). 1(1):25-40.

Ovalles C, Rojas I, Acevedo S, Escobar G, Jorges G, Gutiérrez LA, Rincón A, Scharifker B,1996, Upgrading of Orinoco Belt crude oil and its fractions by an electrochemical system in the presence of protonating agents, Fuel Process Technol., 48 (2) 159-172

Ponce de León C, Frías-Ferrer A, González-García J, Szánto DA, Walsh FC, 2006, Redox flow cells for Energy conversión. Journal of Power Sources, 160, 716-732

Welter K, Salazar E, Balladores Y, Márquez OP, Martínez Y, Márquez J, Samples. Fuel Processing technology. 90, 212-221.

Olga Márquez: Ph.D. *en Electroquímica, Universidad de Southampton (U.K.). Profesora titular, en condición de jubilada en ejercicio, en la Universidad de Los Andes (ULA).*

Jairo Márquez: *Ph.D. en Electroquímica, Universidad de Southampton (U.K.). Profesor titular, en condición de jubilado en ejercicio, en la Universidad de Los Andes (ULA). Correo electrónico: jokkmarquez@gmail.com*

Yanpiero Balladores: Dr. En Electroquímica Fundamental y Aplicada, Universidad de Los Andes. Investigador en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas *(IVIC. Correo electrónico: yanpiero@gmail.com*

Keyla Márquez: *Msc. En Electroquímica Fundamental y Aplicada Universidad de los Andes (ULA -Venezuela), Ing. Industrial (IUP Santiago Mariño), miembro del personal docente y de investigación Facultad de Ingeniería. Núcleo Universitario Alberto Adriani (NUAA) Universidad de Los Andes (ULA)-Venezuela*
Correo electrónico: keylaenator@gmail.com