

LA CELDA Y LA BATERÍA REDOX DE VANADIO

THE VANADIUM CELL AND BATTERY

Keyla Márquez, Alexander Laguna, Milagro Montilla, Domingo Alarcón, Olga P Márquez, J Márquez, Luigi Manfredy

Universidad de Los Andes, Núcleo Universitario Alberto Adriani. El Vigía- Mérida.
Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de Los Andes.
e-mail: keylaenator@gmail.com

Recibido: 15-12-17
Aceptado: 12-02-18

Resumen

Las baterías redox con flujo y en particular la batería redox de vanadio con flujo (BRVF) están actualmente en un estado avanzado de desarrollo, incentivado por la gran variedad e importancia previstas de sus aplicaciones. Las baterías para almacenamiento a gran escala en redes requieren de larga vida, alta durabilidad en ciclos carga/descarga, alta y sostenida eficiencia, rápida respuesta a cambios y un razonable costo capital. La potencia y la capacidad energética de la batería redox de vanadio con flujo pueden ser separadas, la potencia del sistema es determinada por el número de celdas en el arreglo y el tamaño de los electrodos mientras que la capacidad de almacenamiento energético está determinada por la concentración y el volumen del electrolito.

En este artículo presentamos una visión general de la celda y batería redox de vanadio con flujo, su composición, propiedades, características y aplicaciones, y se incorporan resultados obtenidos en el grupo de electroquímica de nuestra Universidad. Se confirman valores de voltaje (1,47V), rendimientos en carga (92,37), voltaje (87,13) y energía (80,48), estabilidad de respuesta en ciclos de carga/descarga, rápido cargado y muy baja autodescarga. Se incorpora una sección sobre Vanadio en nuestros crudos.

Palabra clave: Celdas de Vanadio, Baterías Redox, Celdas Redox

Abstract

Redox flow batteries and in particular the vanadium redox flow battery (VRFB) are in an advanced state after many work performed in conversion, storage, supply of energy from natural sources or electrical energy and the many applications. These batteries when utilized for large scale grid storage must have long live, durability for large numbers of charge/discharge cycles, high round-trip efficiency, rapid response to changes and reasonable capital cost. The power and energy capacity of the vanadium redox flow battery (VRFB) system can be separated; the power of the system is determined by the number of cells in the stack and the size of the electrodes whereas the energy storage capacity is determined by the concentration and volume of the electrolyte. In this article we present a general view of the vanadium redox flow cell and battery, its composition, properties and applications, and some results obtained in our laboratory as the voltage (1.47), charge yield (92.37), voltage yield (87.13), energy yield (80.48), stability in charge/discharge cycles, rapid charging and low auto discharge are presented. A section of vanadium in our crudes is also incorporated.

Key words: Vanadium Cells, Redox Batteries, Redox Cells

Autores:

Keyla Márquez: MSc. En Electroquímica Fundamental y Aplicada (ULA), Ingeniera Industrial (IU Santiago Mariño), miembro del personal docente y de investigación del NUAA de la ULA. e-mail: keylaenator@gmail.com/**Alexander Laguna:** MSc. En Electroquímica Fundamental y Aplicada (ULA), Licenciado en Química (ULA). Miembro del personal técnico y de investigación de la Facultad de Ciencias-ULA/**Milagro Montilla:** Dra. en Ciencias de la Educación, Universidad Fermín Toro, Licenciada en Química (ULA), miembro del personal docente y de investigación del NUAA de la ULA. e-mail: milagroy@gmail.com/**Domingo Alarcón:** Dr. en Ciencias de la Educación, Universidad Fermín Toro, Licenciado en Química (ULA), miembro del personal docente y de investigación del NUAA de la ULA. e-mail: alarcondomingoa@gmail.com/**Olga P. Márquez:** Ph.D. en Electroquímica (Univ. de Southampton, U.K.), licenciada en Química (UCV-ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias-ULA. e-mail: olgamq@ula.ve/**Jairo Márquez P:** Ph.D. en Electroquímica (Univ. de Southampton, U.K.), licenciado en Química (UCV-ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias-ULA. e-mail: jamar@ula.ve/**Luigi Manfredy:** Dr. En Electroquímica Fundamental y Aplicada (ULA). Licenciado en Química (ULA). Miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias-ULA. e-mail: cmanfredy@gmail.com

Introducción

Las fuentes renovables de energía (solar, eólica, hidráulica, oceánica, etc.) son consideradas las fuentes energéticas del futuro, ello debido a la gran independencia de uso por países, su permanente disponibilidad, la posibilidad de almacenaje, su baja contaminación y su fácil manejo y manipulación. El acoplamiento a estas fuentes renovables de dispositivos almacenadores de energía, amplía sus posibilidades de uso en condiciones de emergencia, limitaciones y/o accesibilidad. La batería redox de vanadio fue inicialmente desarrollada por María Skyllas-Kazacos y colaboradores [1-3] y actualmente se desarrollan baterías para el almacenamiento energético a gran escala, en esos casos se requiere de baterías de alta durabilidad, que soporten altos ciclos carga-descarga [4], alta eficiencia, rápida respuesta, de costo razonable y funcionamiento ecológico. En concreto, las llamadas baterías redox con flujo de electrolito [5] muestran cumplir con buena parte de estos requerimientos, ya algunas están en operación y/o son comerciales [6-8] y nuevos estudios se encuentran en ejecución [5].

Los sistemas redox con flujo utilizan pares redox solubles como especies electro-activas, que son oxidadas o reducidas, para el almacenaje o suministro de energía. Ejemplo de ellas son los sistemas, hierro/cromo (Fe/Cr), zinc/cerio (Zn/Ce), bromuro/polisulfuro (Br-/nS₂-), hierro/bromuro (Fe-EDTA/Br-), vanadio/bromuro (V/Br), vanadio/vanadio (V/V), etc. [5,9].

El sistema redox de vanadio es una interesante alternativa energética, para el almacenaje de energía y su uso como fuente secundaria de suministro [10] y en ello se centra el presente artículo.

Celdas redox

Las celdas redox con flujo son celdas diseñadas para convertir y almacenar

energía eléctrica en energía química y suministrarla en forma controlada cuando sea requerida. Existe en la actualidad una gran demanda por fuentes alternativas energéticas a los combustibles fósiles y es bien conocido, que las baterías electroquímicas pueden almacenar energía química y suministrar energía eléctrica cuando ésta es requerida. Las comúnmente utilizadas baterías secundarias almacenan la energía en electrodos sólidos mientras que las baterías redox, por ejemplo de vanadio, almacenan la energía en una solución electrolítica que contiene especies de vanadio disueltas en medio ácido. Las baterías redox de vanadio son de bajo costo, de relativamente bajo impacto ambiental, alto ciclo de vida, reacciones redox simples y reversibles, funcionamiento a bajas temperaturas, alta eficiencia energética y pueden ser recargadas mecánicamente (por cambio del medio electrolítico) o eléctricamente en corto tiempo.

Una característica importante es que su potencia y su capacidad energética están separadas, la potencia del sistema es determinada por el número de celdas en el arreglo y el tamaño de los electrodos mientras que la capacidad de almacenamiento energético es determinada por la concentración y volumen del electrolito [2,11]. Tiene tolerancia a sobrecargas o sobre-descargas sin sufrir daños, no existen problemas de Nafion por mezcla de los electrolitos y pueden construirse baterías cuya capacidad de almacenamiento se incrementa al aumentar el número de celdas que las constituyen [12,13]. El sistema redox de vanadio ha estado bajo un intenso estudio estas últimas dos décadas [14-16] y algunos prototipos comerciales están bajo consideración [9,17]. El desarrollo de esta tecnología se considera con futuro en transporte y en estaciones de almacenamiento [18]. Algunos parámetros importantes (es necesario referir adicionalmente el volumen de electrolito, conversión del reactivo, estado de carga, diseño y condiciones de operación) de estas celdas redox son:

Tabla I.- Parámetros de eficiencia para celdas redox

Eficiencia en Corriente (rendimiento en carga)	$\eta_c = \frac{Q_p}{Q}$	Q_p es carga para formar producto. Q es carga total consumida
Eficiencia en Voltaje	$\eta_v = \frac{V_d}{V_c}$	V_d es voltaje de descarga. V_c es voltaje de carga
Eficiencia de carga	$\eta_e = \frac{Q_d}{Q_c}$	Q_d es carga eléctrica total durante la descarga. Q_c es carga eléctrica total durante la carga
Eficiencia en Energía	$\eta_E = \frac{E_d}{E_c}$	Es la relación energética entre los Procesos de descarga y carga
Eficiencia en Potencia	$\eta_p = \frac{(jV)_d}{(jV)_c}$	Es la relación de potencia entre los Procesos de descarga y carga

Celda estática de vanadio:

En la figura 1 se representa la celda típica redox estática de Vanadio y presentan los procesos redox que allí ocurren. La interfase entre los dos compartimientos la constituye una membrana intercambiadora de protones

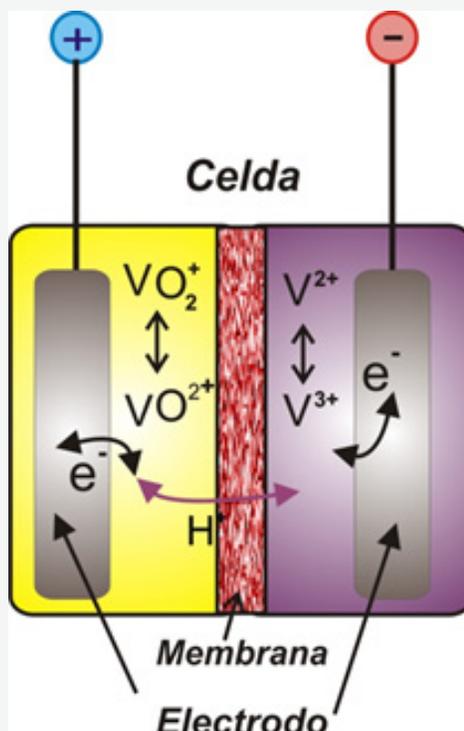
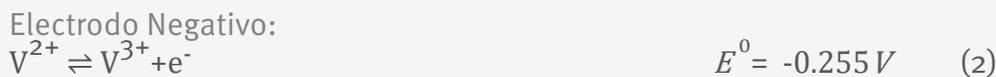
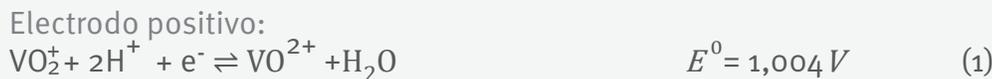


Figura 1.- Ilustración de una Celda redox de Vanadio



$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{VO}_2^+][\text{V}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}][\text{V}^{3+}]} \quad (4)$$

Donde:

E= potencial de la celda

R = constante universal de los gases

N = número de electrones involucrados en la reacción

F = constante de Faraday

La figura 2 es una celda estática prototipo, preparada en el laboratorio de electroquímica-ULA, para la investigación inicial [19]:

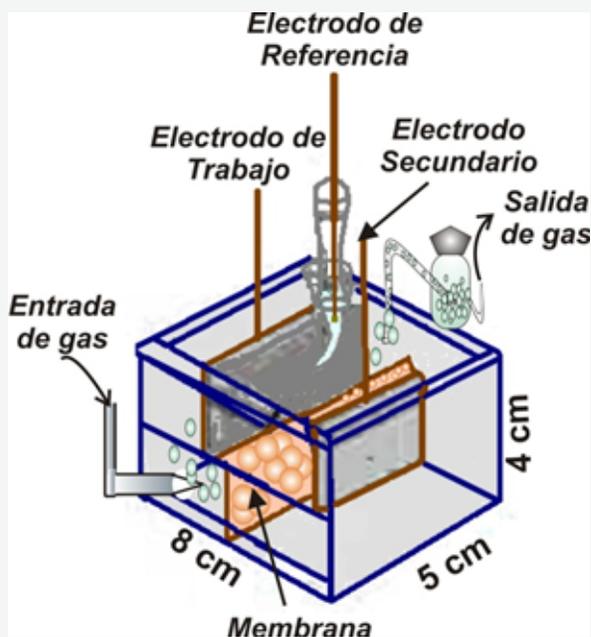


Figura 2. Prototipo de Celda estática redox para laboratorio.

En esta celda prototipo se utilizó cuerpo de plexiglass (resistente, inerte, transparente), electrodos de grafito (alta reversibilidad, definición de picos y selectividad), membrana de nafion 107 (baja permeabilidad a especies de vanadio, alta capacidad de intercambio iónico), medio electrolítico (soluciones de V^{2+} y V^{5+}) obtenidas por electrólisis de VOSO_4 0.5 M / H_2SO_4 3M. El voltaje obtenido fue de 1,47 V y valores de rendimiento de 92,37 % en carga; 87,13 % en voltaje y 80,48 % en energía.

La figura 3 visualiza los pares redox de celda y el voltaje experimental esperado (la diferencia de voltaje entre los pares redox es una medida del voltaje de celda)

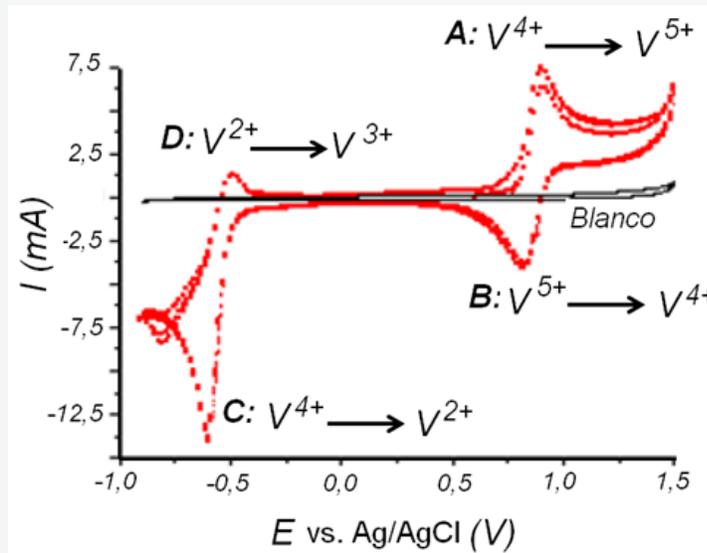


Figura 3. Respuesta voltamétrica de la Celda prototipo [19]

Otras propiedades de esta celda son, ella no sufre daños por fluctuaciones en su demanda en potencia ó por repetida descarga total ó por altas velocidades de carga. La celda puede ser sobrecargada o sobre descargada y puede ser ciclada desde cualquier estado de carga o descarga, sin daños permanentes.

La figura 4 nos muestra la eficiencia de funcionamiento de la celda durante ciclos de carga-descarga, hay bastante reproducibilidad en la respuesta. La tabla II presenta valores de voltaje y eficiencias, reportadas por diferentes autores.

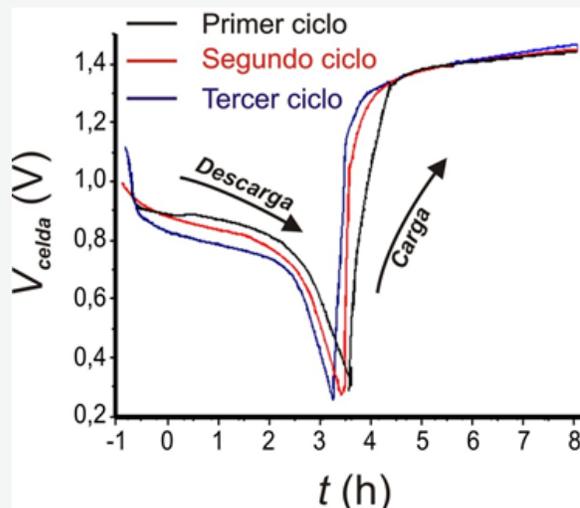


Figura 4.- Curvas de voltaje obtenidas durante tres ciclos consecutivos de carga/descarga de la celda prototipo de vanadio

Tabla 2.- Valores comparativos para celdas redox de vanadio (las condiciones de medida se especifican en cada artículo citado).

V	η_D	η_V	η_E	Ref.
1,47	92,37	87,13	80,48	19
1,47	87			20
1,47	90	81	73	20
1,47	97	88	86	1
			75,8	21
1,35				22

Fundamentos: El proceso que ocurre en la celda redox de vanadio, en el compartimiento catódico se describe en la ecuación 5:



De acuerdo a Faraday, la cantidad de material que sufre reducción y la velocidad de pérdida del reactivo están dadas por la ecuación 6:

$$m = \frac{it}{nF} \Rightarrow \frac{m}{t} = \frac{i}{nF} \quad (6)$$

Donde:

i = corriente que pasa durante la electrólisis

t = tiempo de electrólisis

n = número de electrones transferidos

F = constante de Faraday

La densidad de flujo de reaccionante = densidad de flujo de electrones en la interfase electrodo/electrolito (Ec. 7):

$$N = \frac{J}{nF} \quad (7)$$

Donde:

$J = i/A$ es densidad de corriente,

A = área del electrodo

La eficiencia en corriente es:

$$\eta_I = \frac{q}{q_T} \quad (8)$$

Donde:

q = carga consumida en la reacción electroquímica de interés

q_T = carga total consumida

$$N = k_m C \Rightarrow k_m = \frac{N}{C} = \frac{I_L}{n F A C} \quad (9)$$

(Bajo condiciones de control por transporte de masa, k_m = constante de velocidad del transporte de masa, C es la concentración del reactivo en el seno de la solución, I_L es la corriente límite del reactivo en la superficie del electrodo). Si la reacción es controlada por la transferencia de carga, para una reacción de primer orden la velocidad es:

$$V_{\text{red}} = \frac{dm}{dt} = k_c C_O^S \quad (10)$$

$$v_{\text{ox}} = dm/dt = k_a C_R^S$$

$$V_{\text{ox}} = \frac{dm}{dt} = k_a C_R^S \quad (11)$$

(C_O^S y C_R^S son las concentraciones de especies reaccionante y producto en la superficie del electrodo, respectivamente. k_c y k_a son las constantes de velocidad para las reacciones directa (catódica) e inversa (anódica) respectivamente). Su relación con el potencial (E) del electrodo es:

$$k_c = k_{c,0} e^{-\frac{\alpha_c n F E}{RT}} \quad \text{Reducción} \quad (12)$$

$$k_a = k_{a,0} e^{\frac{\alpha_a n F E}{RT}} \quad \text{Oxidación} \quad (13)$$

($k_{c,0}$ y $k_{a,0}$ son las constantes de velocidad a $E = 0$. α_c y α_a son los coeficientes de transferencia catódica y anódica).

Si la reacción es controlada por la velocidad de transporte de masa de especies:

$$V_{\text{red}} = \frac{dm}{dt} = k_m C_O \quad (14)$$

$$V_{\text{ox}} = \frac{dm}{dt} = k_m C_R \quad (15)$$

Para el transporte de masa por difusión pura:

$$-D_0 \frac{dC_0^s}{dx} = \frac{J}{nF} = D_R \frac{dC_R^s}{dx} \quad (16)$$

(D_0 y D_R son los coeficientes de difusión de reaccionantes y productos, respectivamente)
Luego, la densidad de corriente está expresada en la ecuación 17:

$$J = nFD_0 \left(C_0 - \frac{C_0^s}{\delta} \right) \quad (17)$$

Donde δ es la capa de difusión de Nerst)

Para una reacción con control mixto (contribución de ambos, transferencia electrónica y transporte de masa, a la conversión total de O a R):

$$V_{red} = \frac{dm}{dt} = K_m (C_0 - C_0^s) \quad (18)$$

$$V_{ox} = \frac{dm}{dt} = k_m (C_R - C_R^s)$$

Resolviendo para C_0^s :

$$C_0^s = \frac{C_0}{1 + \frac{k_c}{K_m}} \quad \text{Reducción} \quad (19)$$

$$C_R^s = \frac{C_R}{1 + \frac{k_a}{K_m}} \quad \text{Oxidación} \quad (20)$$

Si k_c o $k_a \ll k_m$ el paso lento en la reacción es la transferencia de carga y la velocidad total es controlada por la transferencia electrónica. Si k_c o $k_a \gg k_m$ el suministro del reaccionante o la remoción de productos es el paso determinante y la velocidad total es controlada por el transporte de masa.

Circuito equivalente

El modelo del circuito equivalente representa una celda electroquímica como un acoplamiento de un capacitor, resistencias y una fuente de voltaje constante [23] (figura 5).

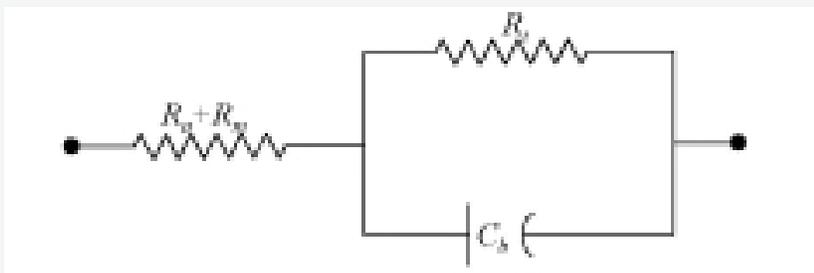


Figura 5. Circuito equivalente de una celda (o batería). R_a es la resistencia del camino electroquímico incluyendo el electrolito y el separador. R_m es la resistencia del camino metálico a través de la celda incluyendo los terminales, electrodos e interconectores. R_i es la resistencia contacto entre electrodo y electrolito. C_b es la capacitancia de los electrodos que forman la celda.

El voltaje viene dado por la ecuación 21 [24]:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^{\text{eq}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{con}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{dc}} \quad (21)$$

Donde: ($E_{\text{cel}}^{\text{eq}}$ es el voltaje reversible a circuito abierto (VCA). η_{act} es el sobrepotencial de activación. η_{con} es el sobrepotencial de concentración. η_{ohm} es la caída ohmica. η_{dc} es el sobrepotencial debido a efectos de doble capa

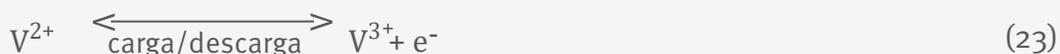
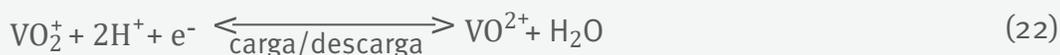
Celda de vanadio con flujo

Las celdas y baterías redox recargables y con flujo, están actualmente bajo intenso desarrollo, características que las hacen apropiadas para conversión, almacenamiento y suministro de energía, cuando esta es requerida. Entre esas características tenemos: Alimentación desde cualquier fuente energética, renovable y no renovable. Simplicidad en su diseño y construcción. Sencillez y reversibilidad de las reacciones electroquímicas. Operación a bajas temperaturas. Largo ciclo de vida. Alta eficiencia energética. Alto número de ciclos de carga y descarga. Poca contaminación. Costo razonable. Adicionalmente, la potencia y capacidad energética del sistema están separadas, la potencia del sistema está determinada por el número de celdas en el arreglo y el tamaño de los electrodos, mientras que la capacidad de almacenamiento de energía está determinada por la concentración y el volumen del electrolito, ello es importante para aplicaciones en zonas remotas y aisladas.

En la celda de Vanadio, los electrodos, actualmente de grafito, son separados por una membrana de intercambio iónico, y los reactivos (V^{2+}/V^{3+} ; V^{4+}/V^{5+}), contenidos en tanques separados, son recirculados en los compartimientos de la celda, donde las reacciones electroquímicas tienen lugar. Los potenciales redox de las especies, oxidada y reducida, deben estar lo más alejadas posible y la reacción en los compartimientos debe ser reversible. La membrana debe ser selectiva al transporte de protones en medio ácido, tener baja resistencia, larga vida, bajo costo, fácil manufactura y fácil manipulación. La solución electrolítica tiene larga vida y solo eventualmente la celda requiere el reemplazo de componentes mecánicos. La recarga instantánea de la celda es posible mediante la simple incorporación de nuevo medio electrolítico. La capacidad del sistema se incrementa con el solo incremento en el volumen de solución. El estado de carga del sistema es posible estimarlo, de la simple observación visual del medio electrolítico.

Esta batería es amigable al ambiente. De hecho, la celda redox de vanadio puede funcionar como celda de combustible en la medida en que los electrolitos sean alimentados en forma permanente pues tendríamos de vuelta un suministro también permanente de energía.

En el proceso, las reacciones electroquímicas de carga y descarga, en el electrodo positivo y negativo son respectivamente:



El valor de voltaje de celda a circuito abierto (1,26 V) puede ser superior (1,35 V) bajo condiciones de operación.

Una reacción colateral, en este proceso de carga, es la reacción de desprendimiento de oxígeno, sobre el electrodo positivo (ec. 24).



y la reacción de desprendimiento de hidrógeno, en el proceso de carga, en medio ácido, sobre el electrodo negativo (ec. 25).

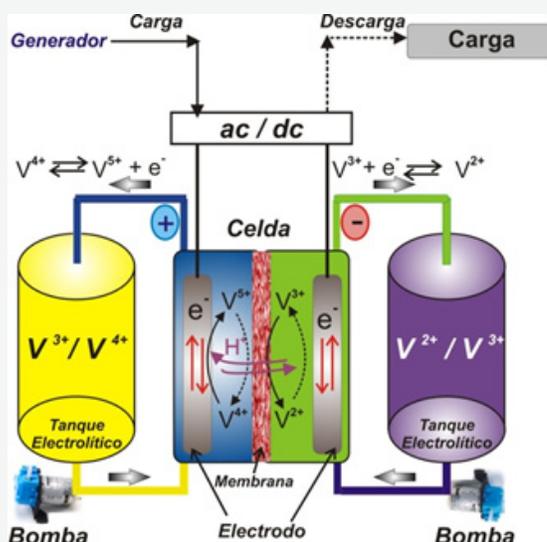


Figura 6. Diagrama de celda redox de vanadio con flujo de electrolito y recarga

El montaje experimental del sistema completo, utilizado en nuestro laboratorio, se presenta en la figura 6, este incorpora una celda de platos paralelos, dos reservorios para analito y catolito, dos bombas de flujo, dos flujímetros para control, brazos laterales para retorno y trampas de desahogo para evitar sobrepresión.

La experimentación fue realizada bajo condiciones de flujo laminar y atmosfera inerte (Ar, N2). La celda fue diseñada con flujos separados por una membrana intercambiadora de protones, con reciclado de electrolitos y distribución uniforme de flujo sobre los electrodos de grafito.

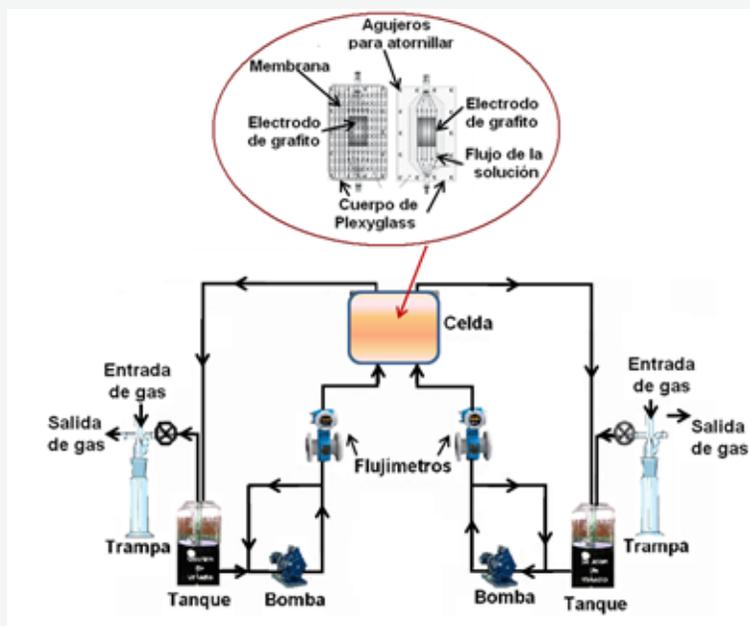


Figura 7. Montaje experimental del sistema redox de vanadio con flujo y recarga

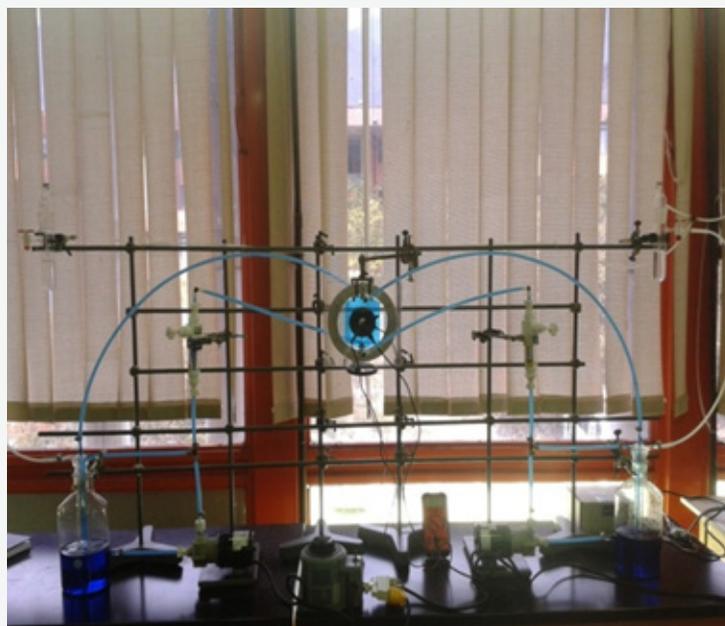


Figura 8. Síntesis del medio electrolítico a partir de sulfato de vanadilo Sistema de celda de flujo al inicio de la electrolisis (Laguna A. EQ ULA [27])

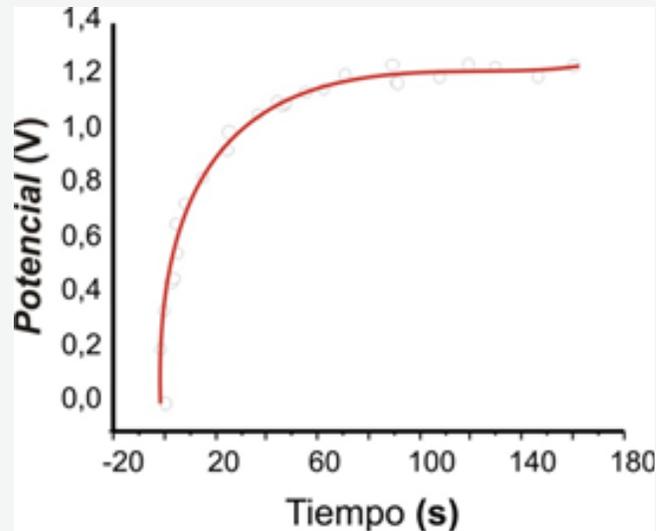


Figura 9. Síntesis del electrolito redox de vanadio

En otro estudio, los autores Luo X et al [21] prepararon una membrana poly (vinylidene fluoride)-graft-poly (styrene sulfuric acid) denominada (PVDF-g-PSSA).

En estas condiciones la celda redox de vanadio, con esta relativamente económica membrana, alcanzó una eficiencia en energía

de 75,8% a una densidad de corriente de 30 mA cm⁻².

Batería de vanadio

La batería de Vanadio la conforma un conjunto de celdas tal como la mostrada en la figura 10 [28]

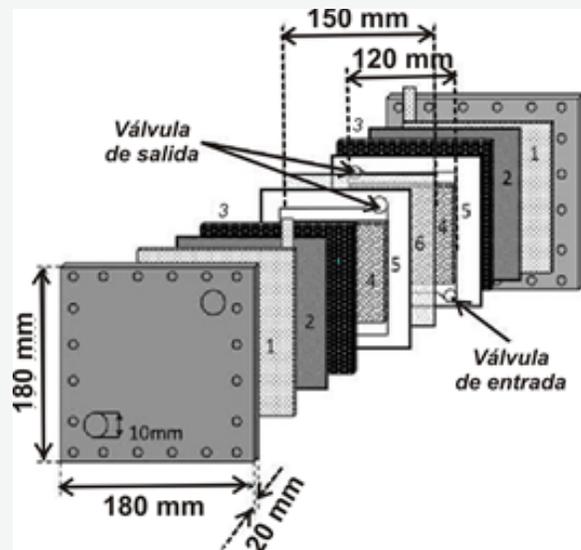


Figura 10. Celda unitaria de la batería redox de vanadio con flujo. Los electrodos (4) son de felpa de carbón soportados en marco de PTFE (5) y separados por membrana de Nafion (6). Los otros componentes (3,y1) es carbón embebido en plástico sobre placa de grafito y soporte de cobre respectivamente, para permitir el paso de electrones mientras el fluido del electrolito permanece dentro. Las caras externas están formadas por cloruro de vinilo.

La figura 11 muestra una batería redox de cuatro celdas y se muestra la distribución del medio electrolítico para su ingreso en celdas. En este caso se incorporan electrodos bipolares para simplificación del arreglo.

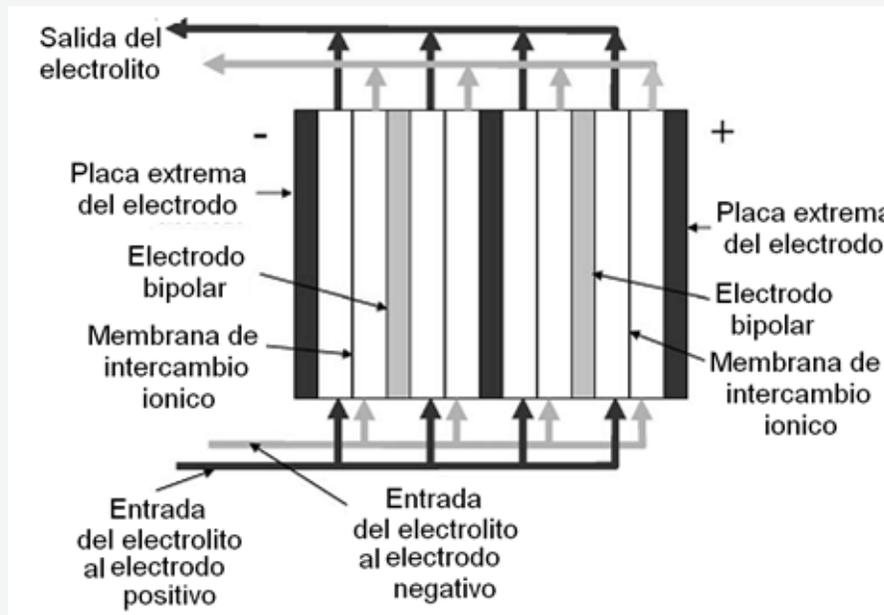


Figura 11. Batería redox (4 celdas con electrodos bipolares y flujo de electrolito) [9]

Algunos requerimientos para componentes de la celda son [29,30]:

- En consideración a pérdidas de presión durante flujo y conductividad eléctrica, se utilizan como electrodos felpa de carbón con superficie activada.
- Para garantizar el aislamiento eléctrico y de iones vanadio, una alta conductividad protónica y membrana separadora de nafión son utilizadas.
- Para permitir solamente el paso de electrones mientras el fluido electrolítico permanece dentro, un plástico (impermeable) hecho conductor con carbón absorbido, son utilizados conjuntamente con una placa de cobre.
- Son utilizados Marcos de cloruro de vinilo (por el costo).
- Adicionalmente se requiere una baja resistencia interna, baja pérdida de presión durante el bombeo de electrolito, bajas

pérdidas de corriente por auto descarga en tuberías.

Resumen de propiedades y aplicaciones

- Las baterías redox de vanadio tienen potencialidad como almacenadoras de energía en el rango de varios cientos de megavatios y varias horas de funcionamiento.
- Utiliza materiales accesibles
- No incorpora metales pesados tales como plomo, níquel, cinc y cadmio.
- Se puede incorporar a cualquier fuente energética, eólica, hídrica, solar, etc.
- Los electrolitos utilizados tienen vida indefinida. Son reutilizables y no desechables.
- Las celdas cargadas son muy estables.
- No se degradan con los ciclos de carga y descarga.

- Si son sobrecargadas no pierden su funcionalidad.

- Son de rápido cargado eléctrico e hidráulico.

- Su capacidad de almacenamiento está determinada por la cantidad de electrolito.

- El almacenamiento está determinado en términos de energía y transferencia de potencia.

La VRB almacena energía durante tiempos de baja demanda. –La VRB suministra energía cuando es requerida.

- La VRB es apropiada para ser usada en sistemas UPS: Hospitales Y Clínicas (Teatro de operaciones y sistemas vitales). Sistemas de emisión, retransmisión y difusión. Sistemas de control de tráfico aéreo. Sistemas de defensa y seguridad Nacional. Como fuente de alimentación en equipos variados.

- La potencia VRB es fácilmente regulada y controlada, no está sujeta a variaciones de voltaje y es relativamente económica.

- Por economía, se carga la batería en horas nocturnas o de bajo consumo de energía.

- Las ventajas técnicas y ambientales hacen la VRB atractiva para aplicaciones en telecomunicaciones, particularmente en áreas remotas.

- La VRB puede ser utilizada para almacenar energía desde cualquier fuente energética. Suministra una potencia fija. Es ambientalmente amigable, ideal para áreas remotas.

Nuevas investigaciones

Otros estudios son requeridos para mejoras en la celda y sus componentes, electrodos catalizadores, membranas estables y selectivas, mejoras en el tiempo de vida de los componentes, stock de baterías, sistemas inteligentes para el manejo y control del sistema redox, escalado del sistema redox y acoplamiento con otros sistemas energéticos [9].

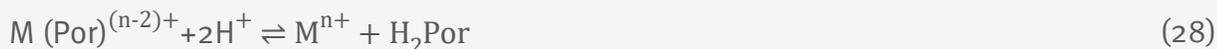
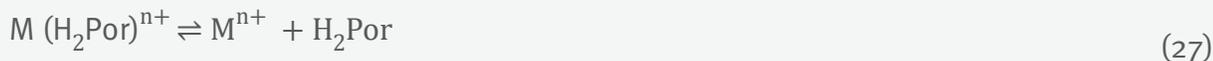
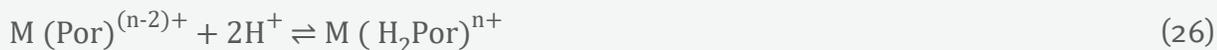
Vanadio en Venezuela

En los crudos pesados y extrapesados se encuentran presentes metales tales como Vanadio, Níquel, Hierro, Cobre, Aluminio, Magnesio y Calcio, formando compuestos porfirínicos y no porfirínicos. En compuestos porfirínicos predominan el Vanadio y en una menor extensión el Níquel, Hierro y Cobre. La desmetalización de crudos es necesaria como protección a catalizadores, al ambiente y para mejorar crudos. Adicionalmente se podrían comercializar metales y compuestos porfirínicos naturales.

El vanadio es un metal considerado estratégico, por sus aplicaciones en la preparación de aceros, aleaciones, catalizadores y más recientemente en baterías, de modo que la desvanadización química de crudos y electroquímica, nos suministraría materia prima indispensable para la preparación de dispositivos con gran aplicabilidad. Estudios por EDX de la superficie electródica, luego de las electrólisis, muestran que alguna parte del vanadio removido queda depositado sobre ella. El análisis de los productos de electrólisis por H_1 -RMN, RMN, UV-Vis., FTIR y Voltametría de Pulso Diferencial indican la extracción del vanadio y disminución del contenido de compuestos aromáticos en los extractos, lo que evidencia un mejoramiento en los crudos, lo cual es uno de los objetivos de nuestra industria petrolera.

En nuestro laboratorio se separaron los compuestos porfirínicos del crudo y posteriormente se realizó la desmetalización electroquímica en una celda con electrodos de trabajo de carbón vítreo (CV, 3cm²) y platino (Pt, 3cm²), en presencia de MeOH (20%) y HClO₄ (0,5%), se obtuvo como resultado un 66,44% y 64,10% de desmetalización respectivamente. En electrólisis (90min) de muestras directas de crudo se obtuvo 31,2 mg/Kg (V), 65,0 mg/Kg (Fe), 6,3 mg/Kg (Ni) de desmetalización sobre carbón vítreo (CV, 3cm²) [31].

Proceso de Desmetalización



Agradecimientos: Los autores agradecen al FONACIT-Venezuela (Proyectos 2011001392, 2011001099 y CFI-00460), por su apoyo para la realización de este trabajo.

Referencias

- Skyllas-Kazacos M, Rychick M, Robins RG, Fane AG, Green MA. (1986).. New allvanadium redox flow cell J Electrochem Soc., 133:1057-1058,
- Skyllas-Kazacos M, Grossmith F. (1987). Efficient vanadium redox flow cell. Electrochem Soc., 134,:2950 2953 2953
- Skyllas-Kazacos M, Rychick M, Robins RG. (1988). All vanadium redox battery., USA patent, US 4786567
- Price A. Flow cells for energy storage. Proc Inst Civil Eng Civil Eng, 158:52 -59
- Weber AZ, Mench MM, Meyers JP, Ross PN, Gostick JT, Liu Q. (2011). Redox flow batteries: a review., J Appl Electrochem., 41: 1137-1164
- Sumitomo Electric Industries, Ltd. (2008).Vanadium redox-flow battery VRB for a variety of applications. <http://www.electricitystorage.org>. accessed July 12
- Winafrique energy solutions for tomorrow. (2010). <http://www.winafrique.com/>, accessed July 14
- EESAT, (1998). Proceeding International Conference, Electrical energy storage systems Applications and Technologies, Chester – UK, June
- Ponce de León C, Frías-Ferrer A, González-García J, Szánto DA, Walsh FC. (2006). Redox flow cells for energy conversion. J of Power Sources.,160:716-732
- Spellman K, Stiles K, Little I. (2013). Economic Report on Vanadium Redox Flow Battery with Optimization of Flow Rate. University of Tennessee Honors Thesis Projects
- Zhou HT, Zhang HM, Zhao P, Yi BL. (2006). A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery Electrochim Acta., 51:6304 - 6312

- Skyllas-Kazacos M, Kasherman D, Hong DR, Kazacos M. (1991). Characteristics and performance of 1 kW UNSW vanadium redox battery. *J Power Sources* 35:399 - 404
- Haddadi-Asl V, Kazacos M, Skyllas-Kazacos M. (1995). Conductive carbon-polypropylene composite electrodes for vanadium redox battery, *J Appl. Electrochem.* 25 (1):29- 33
- Chen H, Cong TN, Yang W, Tan C, Li Y, Ding Y. (2009). Progress in electrical energy storage system: A critical review, *Prog. Nat. Sci.*, 19 (3) 291– 312
- Hennessy TDJ. (2007). Telecommunication system incorporating a vanadium redox battery energy storage system. Patent US7181183.
- Zhao P, Zhang H, Zhou H, Chen J, Gao S, Yi B. (2006). Characteristics and performance of 10 kW class all-vanadium redox-flow battery stack. *J Power Sources* 162:1416-1420
- Skyllas-Kazacos M, Menictas C. (1997). Vanadium redox battery for emergency back-up applications. In proceedings, Melbourne INTELEC, International Telecommunications Energy Conference (Proceedings), pp. 463 - 471.
- The VRB energy storage system. (2007). The multiple benefits of integrating the VRB-ESS with wind energy. Technical report, VRB Power Systems Inc.
- G. Colt, J. Márquez, O. Márquez. (2010). Evaluación de una celda redox de vanadio. *Universidad Ciencia y Tecnología*, 14, 56:183-188
- Sum E, Skyllas-Kazacos M. (1985). A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications. *J Power Source.* 15:179-190
- Luo X, Lu Z, Xi J. (2005). Influences of permeation of vanadium ions through PVDF-g-PSSA membranes on performances of vanadium redox flow batteries. *J Phys Chem B* 109:20310-20314
- Shah AA, Watt-Smith MJ, Walsh FC. (2008). A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species. *Electrochim Acta.* 53:8087-8100
- Sutanto D, Chang HL. (2000). New dynamical models of lead–acid batteries. *IEEE Trans. on Energy conversion* 7: 442–446
- Pathapati PR, Xue XJ Tang. (2005). A new dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cell system. *Renew. Energy.* 30:1-22
- Skyllas-Kazacos M. J (2003). Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery. *J. Power Sources.* 124:299 - 302
- Márquez K, Márquez OP, Márquez J. (2014). Diseño de celda redox de vanadio con flujo de electrolito. *Observador del conocimiento* 2(6):111-118
- Márquez OP, Laguna A, Márquez K, Márquez J. (2013). Informe II a Fonacit: Construcción de una Celda Redox de Vanadio para Suministro de Energía Eléctrica en forma continua a Comunidades Rurales y/o Remotas. Grupo de Electroquímica, ULA-Venezuela
- Al-Fetlawi H. Modelling and Simulation of All-Vanadium Redox Flow Batteries. PhD Thesis, University of Southampton, School of Engineering (2010).

- Tsuda I, Nozaki K, Sakuta K, Kurokawa K. (1997). Improvement of Performance in Redox Flow Batteries for PV Systems. *J Solar Energy Materials and Solar Cells* 47:101-107.
- Tokuda N, Kanno T, Hara T, Shigematsu T, Tsutsni Y, Ikeuchi A. Itou T, Kumamoto T. (2000). Development of a Redox Flow Batter System, *SEI Technical Review* 50:88-94
- Welter K, Salazar E, Balladores Y, Márquez OP, Márquez J, Martínez Y. (2009). Electrochemical removal of metals from crude oil samples. *Fuel Procc. Technology*. 90:212-222