

Evaluación de producción de Hidrógeno por medio de electrólisis de agua alcalina con GQD's a partir de agua emulsionada

Autor(es): Ever Herrera Ríos, Jhon Fredy Gallego, Camilo A. Franco and Farid B. Cortes

ACIPET

Categoría: Marque con una "X"

- Artículo Técnico
- Tesis Pregrado
- Tesis Posgrado

Derechos de Autor 2022, ACIPET

Este artículo técnico fue preparado para presentación en el XIX Congreso Regional Colombiano de Petróleo, Gas y Energía organizado por ACIPET en Cartagena, Colombia.
Este artículo fue seleccionado para presentación por el comité técnico de ACIPET, basado en información contenida en un resumen enviado por el autor(es).

Abstract

The human being presents a growing energy demand, which has promoted achievements in science and technology. However, negative impacts have been obtained, such as the increase in CO₂ emissions as a by-product of fossil fuels. One of the most widely used energy sources today. A promising alternative solution is the implementation of renewable energy sources that can be stored, as is the case with green hydrogen from electrolysis. Today, the big problem with this technology is the need for high-quality water, seeking to reduce the impedance in the system. However, the use of more abundant and accessible water sources such as seawater is of increasing interest. For this reason, the present work is oriented to take advantage of high volumes of produced water in the oil industry that in different stages of treatment can have variable concentrations of emulsified crude. "Canola" oil was used for the experiments to replace crude oil and Graphene Quantum Dots (GQDs) were used as an electrolytic additive due to its electrical conductivity, seeking to reduce the impedance of the system. Different scenarios of voltage and concentration of GQDs and oil were evaluated using 304 stainless steel electrodes. The results obtained show a significant contribution of the factors of voltage and concentration of GQDs in the production of hydrogen. At a voltage of 6V, a concentration of 100ppm GQDs, and 2500ppm oil, a maximum hydrogen production of 0.0004 moles was found with an efficiency close to 70%, which is very positive considering the low cost of the electrolyzer, which represents a great opportunity for application in oil fields with high production water cut.

Keywords: Electrolysis, Emulsion, GQD's, Conductivity.

Resumen

El ser humano presenta una demanda energética creciente, lo que ha impulsado logros en la ciencia y la tecnología. Sin embargo, se han obtenido impactos negativos, como el aumento de las emisiones de CO₂ como subproducto de los combustibles fósiles. Una de las fuentes de energía más utilizadas en la actualidad. Una alternativa de solución prometedora es la implementación de fuentes de energía renovables que puedan almacenarse, como es el caso del hidrógeno verde procedente del electrólisis. Hoy, el gran problema de esta tecnología es la necesidad de agua de alta calidad, buscando reducir la impedancia en el sistema. Sin embargo, el uso de fuentes de agua más abundantes y accesibles, como el agua de mar, es de creciente interés. Por tal motivo, el presente trabajo está orientado a aprovechar los altos volúmenes de agua producida en la industria petrolera que en diferentes etapas de tratamiento pueden tener concentraciones variables de crudo emulsionado. Para los experimentos se utilizó aceite de "Canola" en sustitución del crudo y se utilizaron Graphene Quantum Dots (GQDs) como aditivo electrolítico por su conductividad eléctrica, buscando reducir la impedancia del sistema. Se evaluaron diferentes escenarios de voltaje y concentración de GQDs y aceite utilizando electrodos de acero inoxidable 304. Los resultados obtenidos muestran una contribución significativa de los factores de voltaje y concentración de GQDs en la producción de hidrógeno. A un voltaje de 6V, una concentración de 100ppm GQDs, y 2500ppm de aceite, se encontró una producción máxima de hidrógeno de 0.0004 moles con una eficiencia cercana al 70%, lo cual es muy positivo considerando el bajo costo del electrolizador, lo que representa una gran oportunidad para aplicación en campos petroleros con corte de agua de alta producción.

Palabras clave: Electrolisis, Emulsión, GQD's, Conductividad, Hidrógeno.

1. introducción

El hidrógeno es un excelente vector energético que puede ser obtenido a través de gas natural, carbón, energía nuclear o energías renovables (solar, biomasa, geotérmica). Se puede usar en celdas de combustible y como una forma de almacenamiento de energía. En la industria se usa cerca del 47% en petroquímica, 45% de este se usa en producción de amoníaco y porcentajes menores en la producción de metanol, metales y procesamiento de comida [1, 2].

En las últimas décadas se han planteado estudios de distintos materiales y reactivos que permitan mejorar la producción de hidrogeno verde a través de electrolisis, buscando mejorar siempre la eficiencia de este tipo de celdas. Para este fin se han propuesto diversas alternativas como es el uso de líquidos iónicos a manera de aditivos electrolíticos en soluciones de KOH. Estos líquidos iónicos llevan a un mayor intercambio de intensidad de corriente debido a una disminución significativa en la impedancia del sistema [3-5]. En cuanto a materiales utilizados, usualmente se busca mejorar las propiedades de los electrodos en este caso se han utilizado partículas de metales como Aluminio (Al) cubiertas por grafito para formar una estructura de Core-Shell que permitiera contar con una reactividad de la hidrólisis pronunciada para generar hidrógeno, buscando reducir la impedancia del sistema [6-8].

Actualmente existe trabajos que se centran en la opción de trabajar con la fuente más abundante de agua del planeta que es el agua de mar, aunque uno de los principales retos tiene que ver con la posibilidad de sostener la reacción de evolución de oxígeno frente a la del cloro en el ánodo ya que este último es altamente corrosivo y reduce la vida útil del electrodo [9, 10]. Otra fuente de agua salina se encuentra alojada en las profundidades del subsuelo, más precisamente en los pozos petroleros como un residuo de la producción. El manejo del agua de producción de la industria petrolera ya sea para disposición final o reutilizarla siempre ha tenido consecuencias económicas y socio ambientales, respecto a lo económico, Kalid Saad (2014) describe el gasto en el manejo de estas aguas en el mundo que para la fecha fue de 45 billones US [11]. En el caso colombiano Ecopetrol S.A para el año 2020 reporta cerca de 2600 millones de barriles de agua de producción [12], y Villegas et al. en este mismo contexto reportan una relación para el contexto de un campo en los llanos orientales de 4 millos de barriles de agua por cada 170.000 barriles de crudo producido [13].

Adicionalmente, los Graphene Quantum Dots (GQDs) presentan propiedades únicas como tamaño, bandgap, numerosos sitios activos y poseen una alta conductividad iónica y térmica. Por esta razón se han usado ampliamente en electrocatálisis, específicamente con el fin de mejorar la reacción de evolución de hidrógeno al formar nanocompuestos con disulfuro de Molibdeno (MoS_2) [16, 17], disulfuro de triniquel (Ni_3S_2) [18] y Fosfuro de Cobalto (CoP) [19]. En diferentes trabajos se reporta el uso de puntos cuánticos de grafeno (GQD) como electrolito en capacitores. Estos GQDs con diámetros entre 10 y 20 nm preparados por método hidrotermal con grupos hidroxilo en su superficie y en una solución con un pH de 6 facilitan la transferencia de electrones y por tanto la conductividad de la solución. Lo anterior se argumenta en la presencia de los grupos funcionales de los GQD que se encuentran ionizados [14]. Además, los GQD con un número suficiente de grupos funcionales como $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$ pueden servir como sólidos y electrolitos de tipo solución para supercondensadores. Se mejora la conductividad iónica de los GQD neutralizando los grupos ácidos con KOH [15].

Otra alternativa estudiada por M. Abdallah, et al. hace uso de electrodos de níquel y diferentes aceites naturales como: aceite de sésamo, aceite de berro, aceite de germen de trigo y el aceite de almendras actuaron como inhibidores de la corrosión del níquel en una solución de NaOH 1×10^{-2} M a 25°C . La acción inhibidora de estos aceites se explicó debido a la adsorción en la superficie del Ni, haciendo barrera a la transferencia de masa y carga [20]. Lo anterior da pensar en que es posible tener crudo en el agua usada para la electrólisis sin tener un efecto tan negativo en la producción de hidrógeno. Por esto, el presente trabajo se enfoca en buscar una alternativa de producción de Hidrogeno evaluando agua emulsionada con aceite vegetal "Canola" buscando mejorar la impedancia del sistema haciendo uso de Graphene Quantum Dots (GQD) dado su capacidad conductiva que puede proporcionar en la solución de trabajo durante la electrolisis.

2. Metodología

2.1 Montaje experimental. El montaje experimental se diseñó en recipiente de vidrio estéril debido a la tendencia del aceite adherirse a las paredes de recipientes plásticos, electrodos de trabajo paralelos de acero inoxidable 304 por su buena conductividad y bajo costo, la energía usada es proporcionada por una fuente de poder de corriente (DC).

2.2 Preparación emulsiones. Las emulsiones de aceite en agua se prepararon mezclando ambos componentes a 16000 rpm durante 30 minutos. El electrolito usado fue NaOH al 2%. Se aseguró estabilidad de emulsiones vigilando cada 24 horas, retirando el sobrenadante y finalizando con filtración cada 48 horas. El objetivo de esto es tener un acercamiento que permita hacer uso de las aguas de producción de los campos petroleros en la producción de hidrógeno a partir de electrólisis.

2.3 Diseño de experimentos. La iniciativa de este trabajo se enfoca en hacer un primer acercamiento a la producción de hidrógeno a partir de las aguas de producción petrolera, el interés radica en generar una opción de producción de este gas haciendo uso de los grandes volúmenes de agua que se producen en los campos petroleros colombianos. En ese orden de ideas se plantea el diseño de experimento descrito en la Tabla 1. Las soluciones de trabajo en el caso de estudio fueron preparadas a distintas concentraciones de aceite 0, 1250 y 2500 ppm, y en el caso de los GQD se adicionaron 0,5 ml, 2,75 ml y 5 ml, con el fin de interpretar las interacciones que presenta en la producción de hidrógeno

Se realizó un diseño experimental factorial fraccionado de tres factores con tres niveles (3k-p), en el cual k=3 niveles y p=1, lo que reduce en una tercera parte el diseño, resultando 9 corridas experimentales más dos puntos adicionales correspondientes a las dos réplicas del punto experimental (Voltaje =4V, Aceite=1250 ppm, GQDs=2,75mL) con el fin de ver la variabilidad de las medidas realizadas y la dispersión de estos datos. Luego de tener los resultados experimentales, estos fueron procesados y analizados con ayuda del programa Minitab 18. Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) y se obtuvieron gráficas de efectos principales de los factores, gráficas de interacción entre los factores para la variable respuesta (Producción de hidrógeno); y finalmente se obtuvo la ecuación del modelo y las gráficas de contorno y de superficie de respuesta para la producción de hidrógeno en función de los factores significantes en este proceso.

Tabla 1. Diseño de Experimentos de producción de hidrógeno a concentraciones de aceite de 0, 1250 y 2500 ppm, voltajes (2, 4 y 6 V) y cantidad de GQDs (0,5, 2,75 y 5 mL).

Orden Corrida	Voltaje [V]	Aceite [ppm]	GQDs [mL]
1	4	1250	2,75
2	6	2500	0,5
3	2	2500	5
4	4	1250	2,75
5	2	2500	0,5
6	6	0	5
7	4	1250	2,75
8	2	0	0,5
9	6	0	0,5
10	6	2500	5
11	2	0	5

3. Resultados

Cada electrodo expone un área efectiva inmersa de 4.8 cm² con un espaciado de 2.5 cm entre electrodos, se hace uso de 2 multímetros uno ubicado en serie en medio de la fuente de energía y la celda con el que se hace seguimiento al voltaje, un segundo multímetro que permite obtener la lectura de corriente en el sistema que se ancla a la fuente de energía. En la Figura 1.a se tiene la representación general del sistema de trabajo, la variable manipulada en este caso fue el voltaje (V). En la Figura 1.b se presenta los GQD sintetizados y la evaluación con rayos UV, el color en un tono de azul a verde acorde a lo mostrado por [21].

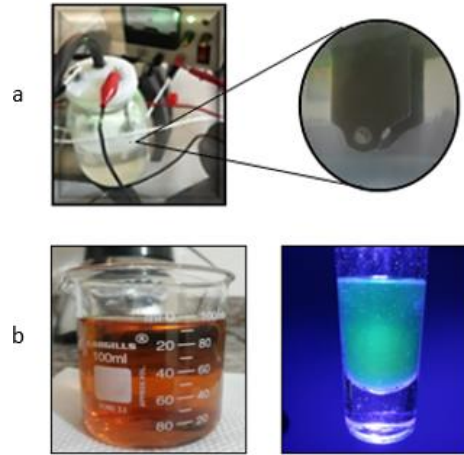


Figura 1. b) Montaje de trabajo y electrodos, b) GQD's sintetizados.

Luego de crear el diseño de experimentos y correr los respectivos experimentos de la matriz de diseño se procedió a analizarlo, con lo cual se obtuvo las gráficas de residuos ilustradas en la Figura 2, en la cual se observa el histograma de residuos, la gráfica de probabilidad normal, la gráfica de residuos vs. Valor ajustado y la gráfica de residuos vs. Orden de Observación.

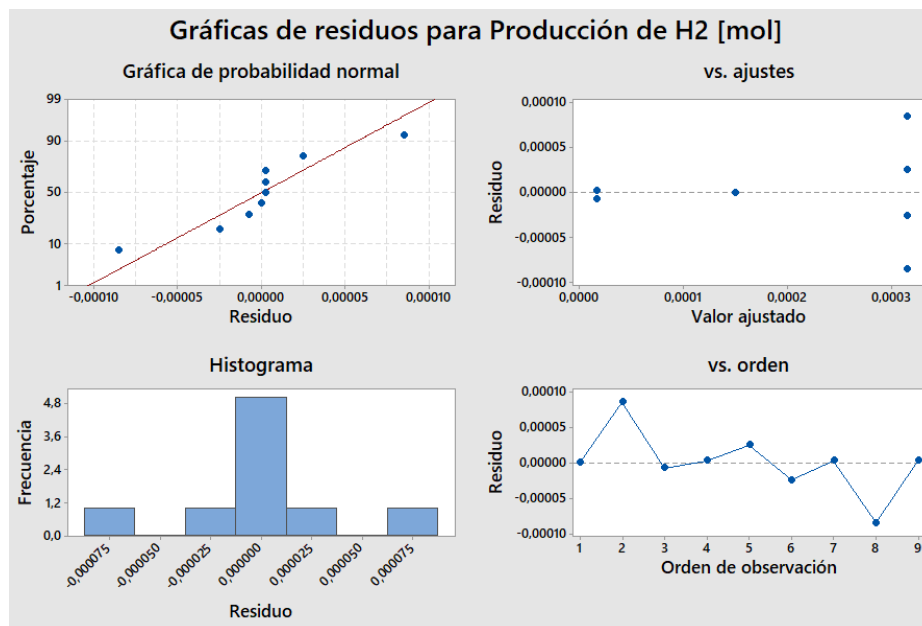


Figura 2. Gráfica cuatro en uno. Gráfica de residuos.

La gráfica de efectos principales resultante del análisis de varianza (ANOVA) ilustra el aporte de cada factor, sea voltaje, concentración de GQDs o aceite a la producción de hidrógeno ilustrando en línea punteada la media de producción de hidrógeno para todos los experimentos realizados.

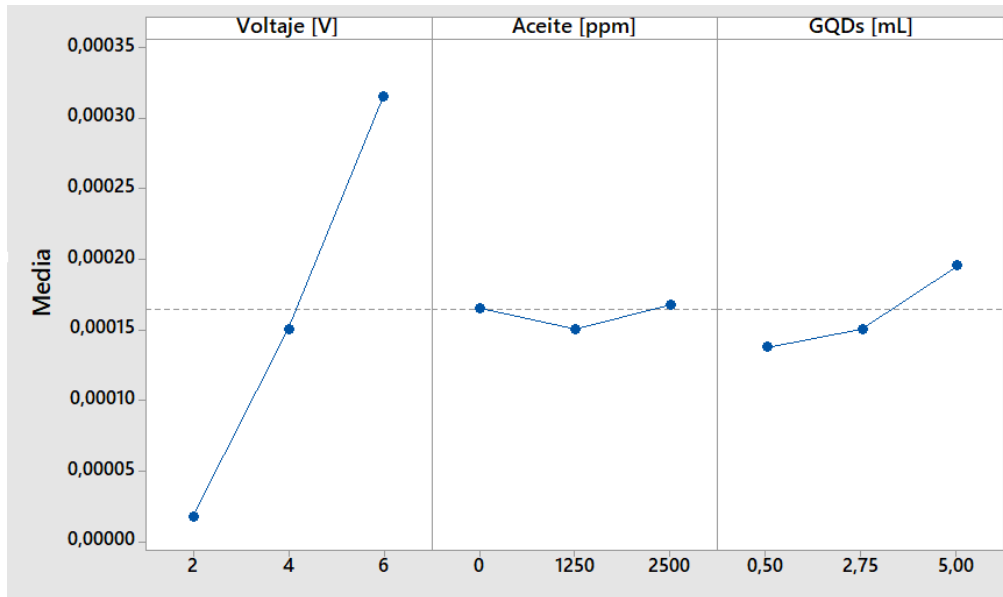
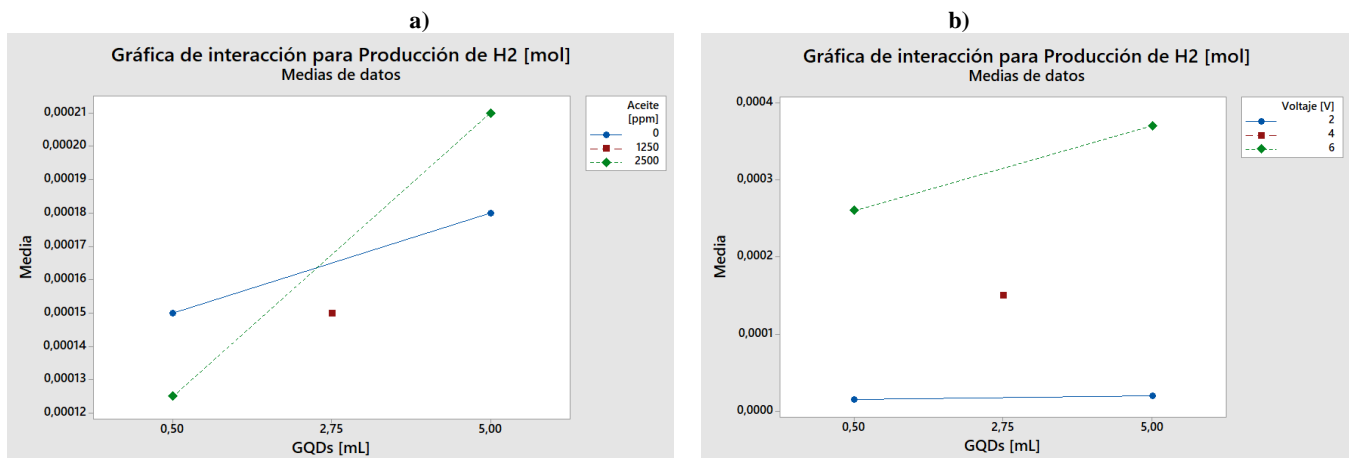


Figura 3. Gráfica de efectos principales para los distintos factores en la producción de hidrógeno

Con el objetivo de identificar las posibles interacciones entre los factores evaluados, se realizaron gráficas de interacción entre la cantidad de GQDs y concentración de aceite (Figura 4.a), entre la cantidad de GQDs en mL y el Voltaje (Figura 4.b) y concentración de aceite y cantidad de GQDs (Figura 4.c). Estas gráficas de interacción se muestran a continuación.



c)

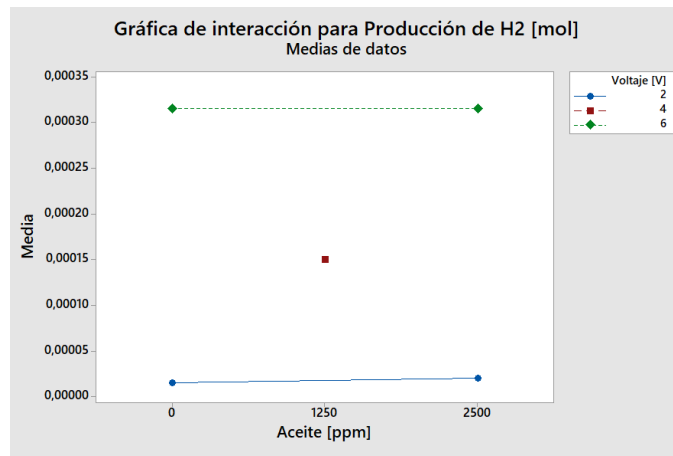


Figura 4. Gráfica de interacción de los factores a) Aceite [ppm] vs. GQDs [mL], b) Voltaje [V] vs. GQDs [mL] y c) Voltaje [V] vs. Aceite [ppm] para la producción de hidrógeno.

Luego, la producción de hidrógeno finalmente se puede definir únicamente en función del voltaje y la carga de GQDs en la solución como se muestra a continuación en la Ecuación Ec. A-1. Este modelo presenta un coeficiente de determinación ajustado (R-cuadrado) de 0.94. Finalmente, se ilustran las gráficas de contorno y de superficie para la producción de Hidrógeno y la eficiencia en función del voltaje y la carga de GQDs en la solución en la Figura 4.

$$Prod.H_2 = 0.1762 + 0.1104 X_1 - 0.00086 X_2 + 0.000590 X_1 * X_2 \quad \text{Ec. A-1}$$

Donde,

$$X_1: \text{Voltaje [V]}; X_2: \text{Carga de GQDs [mL]}$$

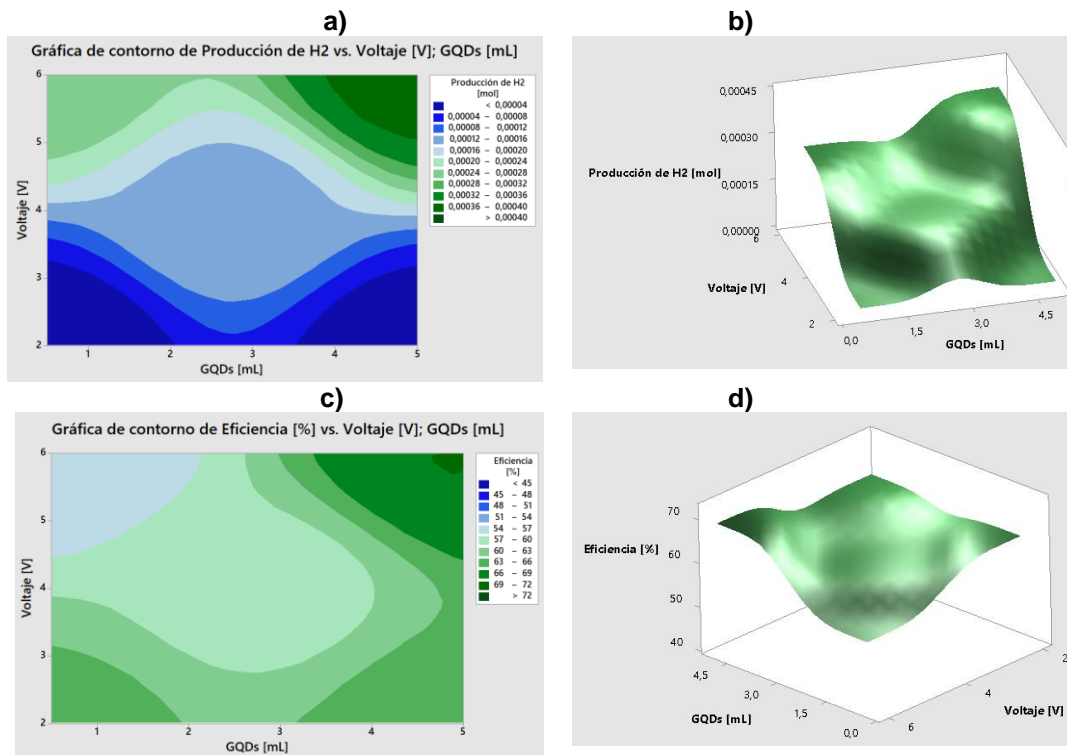


Figura 4. Gráfica de a) contorno y b) superficie de la Producción de H₂ en función del Voltaje [V] y GQDs [mL]. Gráfica de c) contorno y d) superficie de la Eficiencia en función del Voltaje [V] y GQDs [mL]

4. Discusión

De acuerdo a la Figura 4, se observa que el histograma de los residuales muestra una leve desviación de la normalidad, aun así, esto no implica una violación seria de los supuestos de normalidad, en parte porque se trabajó con muestras pequeñas. También se ve que las gráficas de probabilidad normal de los residuos siguen aproximadamente una línea recta, por lo que se verifica el supuesto de que los residuos están distribuidos normalmente. Así mismo, de acuerdo con la gráfica de residuos vs. el valor ajustado en la que no se ve patrón alguno, se verifica el supuesto de que los residuos están distribuidos aleatoriamente, mientras que con la gráfica de residuos en función del orden se rectifica el supuesto de que los residuos son independientes entre sí.

Del análisis ANOVA y del gráfico de efectos principales de los factores para los distintos factores en la producción de hidrógeno (Figura 3) se identifica la significancia de los factores Voltaje y carga de GQDs en el proceso de producción de hidrógeno. La Figura 3 ilustra como la media de producción de hidrógeno aumenta al aumentar el voltaje y la carga de GQDs en la solución, mientras que al variar la concentración del aceite en la solución la producción de hidrógeno no cambia sustancialmente, por lo que no sería un factor significante en el modelo que describa la producción de hidrógeno.

Adicionalmente, de acuerdo con la Figura 4 que muestra la gráfica de interacciones entre factores para la producción de hidrógeno, se puede ver como en el inciso a se aumenta la producción de hidrógeno al adicionar más cantidad de GQDs al sistema. Adicionalmente, al incrementar la concentración de aceite en la solución desde 0 a 2500 ppm la pendiente de estas líneas rectas aumenta, lo que indica una mayor producción de H_2 a la concentración máxima evaluada de GQDs y aceite, mientras que a la concentración máxima aceite y 0.5 mL de GQDs se obtiene los valores más bajos de producción de H_2 . En la Figura 4.b se observa como a un voltaje de 2V no se observa el efecto de la adición de los GQDs. Sin embargo, a un Voltaje de 6 V si se ve el efecto positivo en incremento de producción de H_2 al agregar los GQDs. Finalmente, en la Figura 4.c se observa como la producción de hidrógeno no cambia en función de la concentración del aceite para ambos voltajes, 2 y 6 V. Además, las líneas correspondientes a 2 y 6 V son paralelas, lo que indica que no hay una interacción entre los factores voltaje y concentración de aceite. Por otra parte, en las Figuras 4.a y 4.b se observa que las líneas no son paralelas, lo que indica una interacción entre las tuplas de factores (GQDs, Aceite) y (Voltaje, GQDs).

De las Figuras 4.a y 4.b se observa como al aumentar la cantidad de GQDs y el Voltaje se incrementa la producción de Hidrógeno. Adicionalmente, de las Figuras 4.c y 4.d se puede identificar como el proceso disminuye altamente la eficiencia a voltajes altos, es decir 6 V y sin presencia de GQDs, por lo que, aunque no se ve un aporte considerable de los GQDs a voltajes bajos, se presenta un gran aporte de estos a la producción de Hidrógeno a voltajes altos, posiblemente debido a que voltajes altos se presentó calentamiento y estos favorecieron aún más la transferencia de calor y conductividad iónica en estas condiciones.

5. Conclusiones

- El cálculo del agua evaporada está expuesta a un error significativo dado que la metodología de cuantificación usada no es muy precisa.
- La presencia de aceite vegetal en el sistema no presenta una reducción en la conductividad del sistema.
- Los GQDs para las concentraciones trabajadas presentan una mejora en la conductividad del sistema que también representa un aumento en el volumen de gas producido.

6. Recomendaciones

- Caracterizar los mecanismos de reacción mediante el uso de rectas Tafel, buscando identificar cambios respecto al potencial teórico de reacción de las especies.
- Aumentar la temperatura del electrolito para disminuir la energía de activación, tener en cuenta la pérdida de energía al ambiente para no sobreestimar la eficiencia del sistema.

7. Referencias

1. Abdalla, A.M., et al., *Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review*. Energy conversion and management, 2018. **165**: p. 602-627.
2. Kumar, R., A. Kumar, and A. Pal, *An overview of conventional and non-conventional hydrogen production methods*. Materials Today: Proceedings, 2021. **46**: p. 5353-5359.
3. Amaral, L., et al., *Toward Tailoring of Electrolyte Additives for Efficient Alkaline Water Electrolysis: Salicylate-Based Ionic Liquids*. ACS Applied Energy Materials, 2018. **1**(9): p. 4731-4742.
4. De Souza, R.F., et al., *Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: towards the best device*. Journal of Power Sources, 2007. **164**(2): p. 792-798.

5. Zanchet, L., et al., *Cation influence of new imidazolium-based ionic liquids on hydrogen production from water electrolysis*. Ionics, 2019. **25**(3): p. 1167-1176.
6. Huang, X.-N., et al., *Hydrogen generation from hydrolysis of aluminum/graphite composites with a core-shell structure*. International journal of hydrogen energy, 2012. **37**(9): p. 7457-7463.
7. Chen, X., et al., *Hydrogen generation by the hydrolysis reaction of ball-milled aluminium-lithium alloys*. Journal of Power Sources, 2014. **254**: p. 345-352.
8. Xiao, F., R. Yang, and Z. Liu, *Active aluminum composites and their hydrogen generation via hydrolysis reaction: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021.
9. Amikam, G., P. Nativ, and Y. Gendel, *Chlorine-free alkaline seawater electrolysis for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(13): p. 6504-6514.
10. Wang, C., et al., *Heterogeneous bimetallic sulfides based seawater electrolysis towards stable industrial-level large current density*. Applied Catalysis B: Environmental, 2021. **291**: p. 120071.
11. El-Karsani, K.S., G.A. Al-Muntasheri, and I.A. Hussein, *Polymer systems for water shutoff and profile modification: a review over the last decade*. SPE Journal, 2014. **19**(01): p. 135-149.
12. S.A. E., *Reporte Integrado de Gestión Sostenible 2020. Pag 211*. 2020.
13. Villegas, J.P., et al., *Remoción de hidrocarburos de aguas de producción de la industria petrolera utilizando nanointermedios compuestos por SiO₂ funcionalizados con nanopartículas magnéticas*. Dyna, 2017. **84**(202): p. 65-74.
14. Chen, Y., et al., *Study of ion transmission in an electrolyte of graphene quantum dots under ultraviolet light*. Ceramics International, 2018. **44**(12): p. 14417-14424.
15. Zhang, S., et al., *Graphene quantum dots as the electrolyte for solid state supercapacitors*. Scientific reports, 2016. **6**(1): p. 1-7.
16. Guo, B., et al., *Coral-shaped MoS₂ decorated with graphene quantum dots performing as a highly active electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(4): p. 3653-3660.
17. Guo, J., et al., *Doping MoS₂ with graphene quantum dots: structural and electrical engineering towards enhanced electrochemical hydrogen evolution*. Electrochimica Acta, 2016. **211**: p. 603-610.
18. Lv, J.J., et al., *Incorporating nitrogen-doped graphene quantum dots and Ni₃S₂ nanosheets: a synergistic electrocatalyst with highly enhanced activity for overall water splitting*. Small, 2017. **13**(24): p. 1700264.
19. Wang, X., et al., *Synthesis of Cobalt Phosphide Nanoparticles Supported on Pristine Graphene by Dynamically Self-Assembled Graphene Quantum Dots for Hydrogen Evolution*. ChemSusChem, 2017. **10**(5): p. 1014-1021.
20. Abdallah, M., et al., *Corrosion behavior of nickel electrode in NaOH solution and its inhibition by some natural oils*. Int. J. Electrochem. Sci, 2014. **9**(3): p. 1071-1086.
21. Sinduja, B. and S.A. John, *Sensitive determination of tannic acid using blue luminescent graphene quantum dots as fluorophore*. RSC advances, 2016. **6**(65): p. 59900-59906.