

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2014.07.31	(73) Titular(es): INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO ÁREA DE TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA, AVENIDA ROVISCO PAIS, 1 1049-001 LISBOA PT
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: 2016.02.01	(72) Inventor(es):
(45) Data e BPI da concessão: /	RUI PEDRO DA COSTA NETO PT JOÃO LUÍS TOSTE DE AZEVEDO PT
	(74) Mandatário:

(54) Epígrafe: **PROCESSO SIMPLIFICADO DE PREPARAÇÃO DE ELETRÓLITO PARA PILHA REDOX DE VANÁDIO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ELETRÓLITO, QUE COMPREENDE DUAS ETAPAS, UMA DE REDUÇÃO TÉRMICA DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO (V₂O₅) PARA TRIÓXIDO DE VANÁDIO (V₂O₃) NUM REATOR TUBULAR E UMA DE DISSOLUÇÃO DO V₂O₃ RESULTANTE, E QUE PODE SER UTILIZADO EM TODO O TIPO DE PILHAS REDOX DE VANÁDIO, TAMBÉM DENOMINADAS PILHAS DE FLUXO OU DE ESCOAMENTO. ESTE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ELETRÓLITO É MAIS SIMPLES DO QUE OS PROCESSOS CONCORRENTES E REQUER, NA SUA GLOBALIDADE, MENOR QUANTIDADE DE ENERGIA PARA A PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO. A ETAPA DE REDUÇÃO É DE NATUREZA TÉRMICA UTILIZANDO GASES REDUTORES (HIDROGÉNIO (H₂), MONÓXIDO DE CARBONO (CO), SULFURETO DE HIDROGÉNIO (H₂S), METANO (CH₄) E AMÓNIA (NH₄⁺)) OU UMA MISTURA COMBINADA DESTES GASES, SENDO SEGUIDA PELA ETAPA DE DISSOLUÇÃO. A PRESENTE INVENÇÃO PODE SER UTILIZADA NO SETOR INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA ELÉTRICA, NOMEADAMENTE EM PILHAS REDOX DE VANÁDIO (SEMELHANTE AO SETOR DAS BATERIAS DE CHUMBO).

RESUMO

Processo simplificado de preparação de eletrólito para pilha redox de vanádio

A presente invenção refere-se a um processo de preparação de eletrólito, que compreende duas etapas, uma de redução térmica de pentóxido de vanádio (V_2O_5) para trióxido de vanádio (V_2O_3) num reator tubular e uma de dissolução do V_2O_3 resultante, e que pode ser utilizado em todo o tipo de pilhas redox de vanádio, também denominadas pilhas de fluxo ou de escoamento. Este processo de produção de eletrólito é mais simples do que os processos concorrentes e requer, na sua globalidade, menor quantidade de energia para a preparação do eletrólito. A etapa de redução é de natureza térmica utilizando gases redutores (hidrogénio (H_2), monóxido de carbono (CO), sulfureto de hidrogénio (H_2S), metano (CH_4) e amónia (NH_4^+)) ou uma mistura combinada destes gases, sendo seguida pela etapa de dissolução. A presente invenção pode ser utilizada no setor industrial de produção de sistemas de armazenamento de energia elétrica, nomeadamente em pilhas redox de vanádio (semelhante ao setor das baterias de chumbo).

DESCRIÇÃO

Processo simplificado de preparação de eletrólito para pilha redox de vanádio

Campo da invenção

Campo técnico em que a invenção se insere

A presente invenção está inserida na área do armazenamento elétrico e consiste num processo simplificado de preparação de eletrólito para pilhas redox de vanádio.

Estado da técnica

A preparação de eletrólito para pilhas redox de vanádio nos processos convencionais apresenta bastante complexidade técnica. É, por isso, o motivo de atenção na invenção que se pretende proteger.

As patentes mais relevantes no estado da técnica são as seguintes:

- US6143443 - Nesta patente, descreve-se o processo de preparação de eletrólito para pilhas redox de vanádio sendo a redução efetuada sempre em meio eletrolítico, recorrendo a uma gama variada de agentes redutores e utilizando também agentes estabilizantes. O processo de preparação de eletrólito em meio eletrolítico é moroso, envolve uma célula eletrolítica complexa, composta por muitas partes passíveis de se deteriorarem ao longo do processo, e requer o controlo da concentração de várias espécies químicas ao longo de todo o processo.

Em comparação com a patente referida, o processo que se pretende proteger não é realizado em meio eletrolítico, mas sim num reator de redução térmica. O tempo de preparação é menor ou igual a cerca de metade do tempo decorrido no processo eletrolítico e requer apenas no final do processo,

uma pesagem do reator depois de decorrido o tempo definido.
Atendendo a que o custo de preparação de eletrólito poderá
representar entre 10

caracterizar os cristais de V_2O_3 . Na presente invenção, o V_2O_5 utilizado no início do processo apresenta já uma pureza adequada e por isso é efetuada apenas uma pesagem do V_2O_3 no final do processo. Através da razão das massas dos produtos da reação é possível saber no final do processo se todo o V_2O_5 foi reduzido a V_2O_3 .

- US2003143456 - Nesta patente, prepara-se o eletrólito em solução efetuando a redução ou oxidação do vanádio por via eletroquímica (eletrólise) em eletrólito líquido; mistura-se o SO_2 (sob a forma de bolhas de gás) com o eletrólito, para reduzir o vanádio com estado de oxidação mais elevado (5+) a estado mais reduzido (3+). Nesta patente é adicionalmente referida a necessidade de agentes estabilizantes para garantir que as espécies de vanádio nos vários estados de oxidação permanecem estáveis durante o processo de preparação dos eletrólitos, refletindo toda a complexidade adicional deste processo.

Na invenção que se pretende proteger, o V_2O_5 é convertido por via de redução térmica a V_2O_3 e é posteriormente dissolvido sob condições bem controladas em meio ácido, obtendo-se o eletrólito final pretendido.

- US5250158 - Nesta patente, prepara-se o eletrólito a partir da redução de V_2O_5 em solução eletrolítica ácida, recorrendo a ácidos inorgânicos com agentes redutores, com referência preferencial ao H_2SO_4 . Existe sequencialmente também neste processo de preparação do eletrólito uma redução eletrolítica numa célula eletrolítica. Tal como nas patentes anteriormente referidas, este processo de preparação do eletrólito é efetuado em meio líquido, sendo a redução do V_2O_5 (5+), a V_2O_3 (3+) efetuada recorrendo a um agente redutor líquido.

A invenção que se pretende proteger diferencia-se claramente das propostas anteriores dado que no processo

desenvolvido nesta invenção existe um menor número de parâmetros de controlo do processo.

- US6562514 - Nesta patente, descreve-se a preparação de eletrólitos para pilhas redox de vanádio estabilizado com vários aditivos que evita a precipitação dos sais de vanádio. Enumera-se também nesta patente uma lista extensa dos vários agentes redutores típicos que são utilizados em soluções eletrolíticas para reduzir o vanádio a estados de oxidação mais baixos. As reduções são sempre realizadas em meio eletrolítico.

Na invenção que se pretende proteger, a redução térmica é efetuada em meio gasoso.

Sumário da invenção

O eletrólito numa pilha redox de vanádio é um dos constituintes fundamentais deste sistema de armazenamento de energia elétrica. Os vários processos propostos para preparar o eletrólito são maioritariamente em meio eletrolítico e recorrem a processos de eletrólise para efetuar a redução e oxidação dos reagentes. Estes processos são tipicamente complexos no sentido de controlar e monitorizar todas as concentrações de espécies a oxidar e reduzir em solução. A presente invenção refere-se a um processo de preparação de eletrólito que pode ser utilizado em todo o tipo de pilhas redox de vanádio, assim como em outros tipos de pilhas redox com outros metais. O processo descrito na invenção que se pretende proteger é um processo de redução térmica em meio gasoso e posterior dissolução em meio eletrolítico sob condições bem controladas. As condições bem controladas de dissolução poderão ser conseguidas por agitação mecânica, ou agitação magnética, ou agitação ultrassónica, em H_2SO_4 concentrado, a uma temperatura compreendida entre 30 °C e 95 °C, durante um período superior a 1 minuto e inferior a 10 horas, a uma

pressão compreendida entre a atmosférica e 50 Bar. O processo de dissolução será acelerado se o pó de V_2O_3 for esmagado num almofariz ou num moinho de esferas.

Descrição detalhada da invenção

A principal vantagem desta invenção é que se trata de um processo bastante mais simples que os processos descritos no estado da técnica, pois possibilita a obtenção do eletrólito final apenas através de duas etapas sequenciais, que são uma etapa de redução térmica e outra de dissolução em meio eletrolítico. As referidas etapas sequenciais são simples de reproduzir e repetir, fazendo-se notar que o reator utilizado não sofre alterações por oxidação ao longo da preparação do eletrólito, comparativamente com os outros processos em que os eletrolisadores poderão sofrer oxidação decorrente do próprio processo de preparação do eletrólito. O reator de redução pode ser colocado dentro de qualquer forno capaz de impor as condições de temperatura previamente mencionadas. O material constituinte do reator poderá ser de aço carbónico com elevado teor de crómio ou em aço inox 316 L ou 304 L. A constituição do reator poderá ser ainda em material cerâmico tal como zircónio ou alumina ou em alumina/carbono vítreo ou zircónio/carbono vítreo. O eletrólito obtido a partir deste processo poderá ser comercializado para os vários produtores de pilhas redox de vanádio.

O processo inicia-se através da introdução de V_2O_5 num reator tubular e na presença de atmosfera inerte, constituída por um gás inerte, de entre hélio (He), árgon (Ar) ou azoto (N_2) ou por uma mistura combinada dos ditos gases, devendo o reator ser aquecido desde a temperatura ambiente até uma temperatura entre 300 °C e 1000 °C. A velocidade de subida da temperatura poderá ser entre 1 °C/minuto e 20 °C/minuto, até atingir a temperatura

pretendida, dentro do intervalo anteriormente referido. Depois de alcançar a temperatura pretendida deverá ser introduzida a atmosfera redutora que substituirá a atmosfera inerte. A atmosfera redutora deverá ser constituída por um gás redutor, de entre hidrogénio (H_2), monóxido de carbono (CO), sulfureto de hidrogénio (H_2S), metano (CH_4) ou amónia (NH_4^+) ou por uma mistura combinada dos ditos gases, diluídos em N_2 ou He ou Ar. A mistura de gás ou gases redutores diluída na mistura de gás ou gases inertes deverá ter uma proporção percentual volúmica de entre 1

44,8 L de H_2 tendo em consideração o volume molar de um gás ideal a pressão e temperatura normais (PTN). Será, no entanto, essencial fornecer o H_2 em excesso. Por este motivo, será fornecido 1,5 vezes mais H_2 do que o necessário, o que representa cerca de 67,2 L ao longo de todo o processo de redução.

À temperatura de 500 °C são estimadas serem necessárias cerca de 6 horas (360 minutos) para conseguir reduzir toda a quantidade de V_2O_5 a V_2O_3 . Para isso, será necessário fornecer o H_2 puro ao pó de V_2O_5 com um caudal de 0,19 L/min. Se se optar por utilizar uma mistura redutora de gases do tipo 5

REIVINDICAÇÕES

1. Processo simplificado de preparação de eletrólito para pilhas redox de vanádio caracterizado por compreender duas etapas: uma primeira de redução térmica do pentóxido de vanádio (V_2O_5) a trióxido de vanádio (V_2O_3) com mistura de gases redutores num reator tubular, em que a atmosfera inerte é substituída pela atmosfera redutora durante o aquecimento, e uma segunda de dissolução do V_2O_3 resultante em ácido sulfúrico (H_2SO_4).
2. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por a atmosfera inerte dentro do reator ser constituída por um gás inerte, de entre hélio (He), árgon (Ar) ou azoto (N_2), ou por uma mistura combinada dos ditos gases.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por a atmosfera redutora ser constituída por um gás redutor, de entre hidrogénio (H_2), monóxido de carbono (CO), sulfureto de hidrogénio (H_2S), metano (CH_4) ou amónia (NH_4^+) ou por uma mistura combinada dos ditos gases, diluídos em He ou Ar ou N_2 .
4. Processo de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por a mistura de gás ou gases redutores ser diluída na mistura de gás ou gases inertes a uma proporção percentual volúmica de entre 1

temperatura pretendida, dentro do intervalo referido na reivindicação 5.

7. Processo de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por o caudal da mistura de gás redutor ser proporcional à quantidade de V_2O_5 dentro do reator tubular.
8. Processo de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado pela verificação do final da reação através da pesagem do V_2O_5 no início do processo e do V_2O_3 resultante no fim do processo até à obtenção de uma razão de massas de 1.2135.
9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a dissolução do V_2O_3 resultante ocorrer numa solução de H_2SO_4 com a concentração entre 0,1 molar e 10 molar, previamente desarejada com N_2 ou Ar ou He.
10. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 9, caracterizado por a dissolução do V_2O_3 resultante ser efetuada com aquecimento a uma temperatura compreendida entre 30 °C e 95 °C, durante um período superior a 1 minuto e inferior a 10 horas, a uma pressão compreendida entre a atmosférica e 50 Bar, com a ajuda de agitação mecânica, ou agitação magnética, ou agitação ultrassónica ou a combinação destas.

Lisboa, 31 de julho de 2014.