



(11) Número de Publicação: PT 914203 E

(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)

B01J019/00 A B01D017/06 B
B01D053/32 B F01N003/02 B
C02F001/461 B

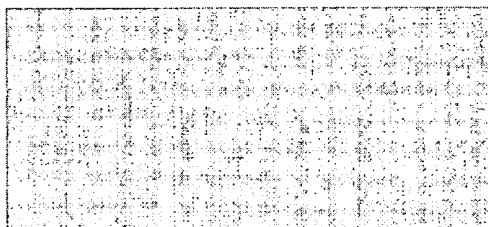
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1997.05.20	(73) Titular(es): DINEX A/S FYNSVEJ 39 DK-5500 MIDDELFART DK
(30) Prioridade: 1996.05.20 DK 58796 1997.01.16 US 35449 P	
(43) Data de publicação do pedido: 1999.05.12	(72) Inventor(es): HENRIK CHRISTENSEN DK
(45) Data e BPI da concessão: 2001.03.21	(74) Mandatário(s): LUÍS MANUEL DE ALMADA DA SILVA CARVALHO RUA VITOR CORDON, N° 14 - 3° 1200 LISBOA PT

(54) Epígrafe: MÉTODO E REACTOR PARA A CONVERSÃO ELECTROQUÍMICA DE UM MATERIAL QUE É INSOLÚVEL NUM FLUÍDO POR EXEMPLO AS PARTÍCULAS DE FULIGEM

(57) Resumo:

MÉTODO E REACTOR PARA A CONVERSÃO ELECTROQUÍMICA DE UM MATERIAL QUE É INSOLÚVEL NUM FLUÍDO POR EXEMPLO AS PARTÍCULAS DE FULIGEM



Very Satisfactory

DESCRIÇÃO

"MÉTODO E REACTOR PARA A CONVERSÃO ELECTROQUÍMICA DE UM MATERIAL QUE É INSOLÚVEL NUM FLUÍDO, POR EXEMPLO, AS PARTÍCULAS DE FULIGEM"

1. ANTECEDENTES DO INVENTO

O presente invento diz respeito a um método para a conversão electroquímica de um material que é insolúvel num fluido num material que é solúvel no fluido; um reactor electroquímico; um electrólito selectivo de iões, um eléctrodo, e uma mistura de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo para ser utilizado quando se leva a cabo o método para ser utilizado no reactor electroquímico, e a utilização do método que utiliza o reactor para a remoção das partículas de fuligem dos gases de combustão e do óleo da água de descarga.

Campo Técnico

Os métodos para remover, por exemplo, as partículas de fuligem dos gases da combustão, tais como os gases de escape dos motores Diesel, têm hoje em dia lugar por meio da combustão, a qual tipicamente se baseia num processo de pura combustão químico/catalítica das partículas de fuligem recolhidas em filtros especiais. Há um inconveniente nos processos químico/catalíticos que consiste em eles não se processarem a uma velocidade suficientemente elevada a temperaturas abaixo dos 400 °C, a qual é mais elevada do que a temperatura que normalmente é possível obter nos sistemas de escape de um grande motor a Diesel e que tipicamente é de cerca de 300 °C. Ao mesmo tempo, os esforços para se obter uma eficiência tão elevada quanto possível, para

Long Sales Company

o sistema de combustão do motor, dirigem-se no sentido de se obterem gases de combustão a uma temperatura tão baixa quanto possível. Os materiais parcialmente queimados e as partículas de fuligem acumulam-se consequentemente no filtro, razão pela qual ele tem que ser periodicamente regenerado a fim de remover ou queimar as partículas de fuligem que nele são recolhidas. A regeneração tem tipicamente que ser executada com intervalos de poucas horas, i. e., várias vezes durante um dia de serviço, por exemplo, num autocarro. A regeneração é tipicamente iniciada com o aquecimento do filtro por meio de um queimador ou elemento de aquecimento eléctrico. No decurso do período de regeneração, o fluxo dos gases de escape têm que passar por fora da unidade de filtragem, pelo que esses gases de escape não são filtrados. Em alternativa o motor poderá ser parado durante o período de regeneração. Uma regeneração tipicamente leva desde alguns minutos até 20 minutos. À medida que o filtro é carregado durante o período de serviço, a contra pressão aumenta em consequência da sua obstrução. Isto tem uma influência inconveniente no funcionamento do motor. Além disso, há um elevado risco de ocorrer um sobre aquecimento da unidade de filtragem como consequência da geração de calor decorrente da combustão do carvão que é nele recolhido. Isto conduz ao risco do material cerâmico que é mais vulgarmente utilizado nos filtros se derreter ou fissurar em consequência das tensões térmicas.

Descrição das Técnicas Anteriores

A EP 532 031 divulga um sistema de queima para a regeneração dos filtros de recolha do material em partículas proveniente dos gases de escape do combustível de um motor Diesel. O material recolhido é inflamado aquecendo-o com um queimador. O sistema tem o inconveniente de não poder funcionar com base num modo contínuo.

A WO 95/02 117 divulga um filtro para a recolha das partículas de

material do escape de um motor Diesel. Este filtro é regenerado por aquecimento eléctrico do corpo do filtro até à temperatura de ignição da fuligem nele recolhida. Em alternativa, pode ser utilizado um queimador de combustível Diesel a fim de iniciar a ignição do material em partículas. Este sistema não é um sistema que funcione continuamente, uma vez que periodicamente ele tem que ser retirado de serviço para a sua regeneração.

A WO 94/16 204 divulga um sistema de filtragem, para ser utilizado essencialmente no escape de empilhadores e outros veículos que usam combustível Diesel e que não se destinam a serem utilizados nas ruas. A regeneração do filtro é realizada num aparelho em que o ar para a combustão e a energia eléctrica para o aquecimento do material recolhido até à temperatura de ignição são fornecidos a partir de uma fonte exterior. Assim, o veículo tem que ser posto fora de serviço, enquanto a regeneração tem lugar.

A patente US N.º 4 946 609 divulga um sistema em que se baixa a temperatura para a combustão catalítica por meio da adição de um aditivo ao combustível ou ao óleo lubrificante. Assim o filtro pode-se limpar a cerca de 300 °C. O sistema, contudo, é complicado pelo facto de ter que se introduzir um mecanismo para dosear o aditivo. Além disso, ele potencialmente aumenta o risco de obstrução do filtro devido aos resíduos do aditivo, e há o risco de contaminação do meio ambiente pela libertação do aditivo.

A patente US N.º 4 902 487 divulga um sistema de filtragem, no qual é necessário um teor relativamente elevado de óxidos de azoto nos gases de escape. Estes óxidos servem como agente de oxidação activo, por isso pode-se baixar a temperatura mínima para a combustão catalítica das partículas de fuligem. Contudo, a fim de obter uma auto limpeza do filtro a temperaturas acima dos 275 °C, é necessário um apropriado aumento das proporções do teor de

óxidos de azoto de acordo com a quantidade de fuligem. Assim, o sistema só funciona em sistemas com um baixo teor de fuligem nos gases de escape e que tenham uma boa manutenção. Além do mais, os gases de escape são descarregados com um indesejável elevado teor de óxidos de azoto.

O pedido de patente US N.º 4 310 406 descreve um sistema no qual um granulado de carbono ou semelhante é utilizado como eléctrodo na purificação electroquímica da água de descarga, em que a reacção electroquímica é utilizada para converter um poluente em solução, essencialmente iões metálicos, em partículas de um material insolúvel que é recolhido no material do eléctrodo. O processo oposto, no qual um material insolúvel é convertido num material solúvel, não é mostrado nem sugerido.

A patente alemã DE 42 36 711 A1 divulga um dispositivo de medição para monitorizar o teor de fuligem nos gases de escape. Este dispositivo baseia-se numa célula de medição electroquímica com electrólito condutor de iões óxidos e eléctrodos de trabalho e de referência de cerâmica ou metálicos. O dispositivo mede a diferença do potencial eléctrico causado por haver fuligem depositada no eléctrodo de trabalho e não haver fuligem no eléctrodo de referência. O dispositivo tem que ser aquecido a uma temperatura constante. O dispositivo não converte a fuligem num material solúvel que seja removido pelos gases de escape.

2. DESCRIÇÃO DO INVENTO

O objectivo do presente invento consiste em proporcionar um método e um aparelho melhorado para a conversão de um material que é insolúvel num fluido num material que é solúvel no fluido.

Em particular é um objectivo proporcionar um tal método e

Wm Suter Cummy

aparelho por meio do qual as partículas de fuligem, que contêm carbono que são insolúveis num fluxo de gás, podem ser convertidas em dióxido de carbono.

Além do mais, é um objectivo em particular proporcionar um tal método e aparelho, por meio do qual gotículas de óleo dispersas em água podem ser convertidas em dióxido de carbono e água.

Método para a conversão electroquímica de um material que é insolúvel num fluido

De acordo com um aspecto do invento estes objectivos são alcançados proporcionando um método para a conversão electroquímica de um material que é insolúvel num fluido num material que é solúvel no fluido, sendo o método caracterizado por incluir:

(a) que um fluxo do fluido é conduzido para uma zona de reacção que compreende um circuito interno, o qual compreende, ou num modelo de realização preferencial é constituído por:

(i) um ou mais eléctrodos de trabalho capazes de transferir electrões para e/ou de um ou mais processos electroquímicos, os quais convertem o material insolúvel num material que é solúvel no fluido.

(ii) um ou mais contra-eléctrodos que são capazes de transferir electrões para e de um ou mais processos electroquímicos, os quais contrabalançam os processos electroquímicos no eléctrodo de trabalho, e

(iii) um ou mais electrólitos selectivos de iões, os quais conduzem selectivamente um ou mais tipos de iões entre os processos electroquímicos no eléctrodo de trabalho e no contra-eléctrodo,

em que na zona de reacção, o material insolúvel é introduzido numa ou mais cavidades abertas e de atravessamento nos referidos eléctrodos e electrólitos e sendo levado até uma distancia de reacção electroquímica em relação ao

eléctrodo de trabalho de modo a que os processos electroquímicos possam ocorrer, e

em que o referido circuito interno está ligado a uma fonte de corrente exterior através do eléctrodo de trabalho e do contra-eléctrodo,

(b) que o circuito interno via a fonte da corrente externa é aplicada com uma diferença de tensão eléctrica, que é suficiente para que o processo electroquímico converta o material que é insolúvel no fluído num material que é solúvel no fluído, e

(c) que o material que é solúvel no fluído é conduzido de modo a afastar-se da zona de reacção em conjunto com a corrente do fluído.

Por meio do método de acordo com o invento consegue-se, que o material que é insolúvel no fluído é conduzido a participar num ou mais processos electroquímicos, por meio dos quais é convertido electroquimicamente num material que é solúvel no fluído, o qual é subsequentemente conduzido a afastar-se em conjunto com a corrente do fluído.

Um tal método tem um grande número de vantagens, por exemplo, a conversão poder ser efectuada a uma temperatura mais baixa do que nas técnicas de combustão convencionalmente utilizadas, o que evita a adição de aditivos indesejáveis ao material insolúvel, e evita a adição indesejável de óxido de azoto ao fluído.

Além do mais, a conversão electroquímica de acordo com o invento é contínua, pelo que as indesejáveis paragens do serviço são evitadas, as quais são necessárias nas técnicas conhecidas a fim de regenerar os filtros de recolha utilizados.

De modo semelhante há a vantagem da energia consumida pela conversão electroquímica ser baixa.

Os modelos de realização preferenciais do método são expostos nas reivindicações.

O circuito interno

De acordo com o invento uma corrente de fluído passa através de uma zona de reacção, a qual compreende um circuito interno constituído por um ou mais eléctrodos de trabalho, um ou mais contra-eléctrodos, e um ou mais electrólitos selectivos de iões, pelo que se verifica que um ou mais tipos de iões, que são produzidos quer no eléctrodo de trabalho quer no contra-eléctrodo, podem ser transportados através do electrólito selectivo de iões, enquanto os electrões são conduzidos para e/ou bombeados electricamente pela fonte de energia exterior.

O eléctrodo de trabalho

Os exemplos dos eléctrodos de trabalho de acordo com o invento são eléctrodos que são capazes de transferir electrões para e/ou de um ou mais processos electroquímicos, os quais são capazes de converter o material insolúvel num material que pode ser dissolvido no fluído.

Tais eléctrodos são conhecidos pelos especialistas desta técnica, e podem ser feitos por exemplo tal como se descreve em: "Handbook of Batteries and Fuel Cells" na Edição de David Linden da McGraw-Hill de 1984.

De acordo com um modelo de realização é preferível que o eléctrodo de trabalho compreenda um material electricamente condutor, tal como

um material metálico. Em particular é preferível um material metálico que inclua metais de transição, preferencialmente metais de transição que pertençam ao grupo 8 da tabela periódica. Em particular é preferível que o material metálico seja seleccionado a partir do grupo de metais da platina, Ni, Pt, Rh e Pd, e suas ligas, por meio dos quais se consegue que o eléctrodo de trabalho tenha um bom efeito catalítico a fim de ter uma grande variedade de reacções electroquímicas, de oxidação assim como de redução.

De acordo com um outro modelo de realização é preferível que o eléctrodo de trabalho seja constituído a partir de um material cerâmico, tal como por exemplo as perovskites. Os materiais cerâmicos são materiais para o eléctrodo mais baratos os quais exibem propriedades electro-catalíticas específicas no que respeita a reacções específicas, e possuem boa estabilidade química sob condições de oxidação de acordo com as quais se consegue que o eléctrodo de trabalho pode ser produzido a partir de substâncias cerâmicas bem caracterizadas com propriedades específicas.

Em particular é preferível que o eléctrodo de trabalho seja constituído por materiais cerâmicos que compreendem estruturas de perovskite dopadas (ABO_3), tal como manganite de lantânio dopada com estrôncio, cobaltite de lantânio dopada com estrôncio, ferrite de lantânio dopada com estrôncio, ou as suas misturas, pelo que se consegue que os eléctrodos podem ser produzidos com propriedades específicas no que respeita à condutividade e à actividade electro-catalítica no que respeita a reacções específicas, em particular reacções nas quais o oxigénio participa.

O eléctrodo de trabalho pode por exemplo ser preparado por pós metalúrgicos provenientes de pós metálicos com partículas com dimensões bem definidas, tipicamente ligeiramente maiores do que a dimensão média

preferencial dos poros. A compressão e a sinterização são controladas durante a preparação para que a estrutura final alcance uma estabilidade mecânica apropriada, enquanto que é mantida uma porosidade preferencial.

O eléctrodo de trabalho pode também ser preparado por meio da aplicação de um pigmento preferencial sob a forma de pó. A aplicação pode ser executada por pintura, estampagem ou outras técnicas de serigrafia. Após a aplicação, o eléctrodo pode ser sinterizado, de modo a que o ligante e o solvente sejam pirolizados ou entrem em combustão. Com um controlo adequado das condições de sinterização, é obtida uma estrutura metálica com a porosidade preferencial.

Em vez de um pó metálico, também se pode utilizar pó de um óxido metálico, o qual após a aplicação é reduzido para um metal livre por aquecimento numa atmosfera que contenha hidrogénio.

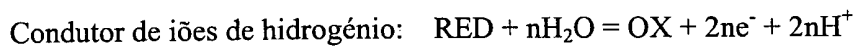
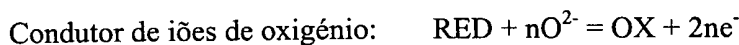
Em vez de poros, o eléctrodo de trabalho pode ter cavidades sob a forma de aberturas ou furos maquinados, preparados pelas técnicas conhecidas, tais como as técnicas litográficas, de ataque químico, bombardeamento com jacto de água, ou erosão com laser. O contra-eléctrodo também é provido com as cavidades apropriadas, tais como os poros ou os furos maquinados, os quais permitem um fluxo preferencial de gases de combustão através da zona da reacção.

O eléctrodo de trabalho actua como ânodo

Os processos electroquímicos no eléctrodo de trabalho são definidos conforme o eléctrodo de trabalho actua como ânodo ou como cátodo, e por meio do qual uma variedade ou variedades de iões são conduzidos para o eléctrodo de trabalho por meio de electrólito(s) selectivo(s) de iões.

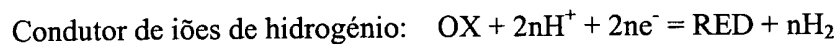
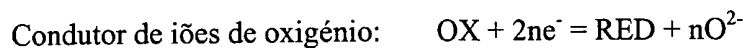
Quando o eléctrodo de trabalho actua como um ânodo, tem lugar uma oxidação do material insolúvel RED para um material solúvel OX. Nesta conversão o material insolúvel é considerado como estando numa forma redutora RED, a qual pela oxidação passa para a forma de oxidado OX.

Nos modelos de realização preferenciais do invento, os electrólitos selectivos de iões são constituídos por um condutor de iões de oxigénio ou por um condutor de iões de hidrogénio, respectivamente. Nestes modelos de realização considera-se que a oxidação de RED para OX tem lugar de acordo com as seguintes equações gerais da reacção:



O eléctrodo de trabalho actua como cátodo

Quando o eléctrodo de trabalho actua como cátodo, a redução tem lugar do material insolúvel OX para o material solúvel RED, o qual nos modelos de realização preferenciais mencionados analogamente se considera que tem lugar de acordo com as seguintes equações gerais da reacção:



Dever-se-á notar que os especialistas desta técnica estarão naturalmente aptos para estabelecer equações para reacções de oxidação e redução electroquímicas análogas em que outros iões que não os de oxigénio nem

os de hidrogénio são conduzidos selectivamente entre o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo por meio de outros electrólitos selectivos de iões dependendo dos processos electroquímicos preferenciais.

O contra-eléctrodo

São exemplo de contra-eléctrodo de acordo com o invento os eléctrodos que são capazes de transferir electrões para e/ou de um ou mais processos electroquímicos, os quais contrabalançam os processos electroquímicos no eléctrodo de trabalho.

Tais eléctrodos são conhecidos dos especialistas desta técnica. Eles podem ser idênticos ou diferentes do eléctrodo de trabalho, e eles podem ser constituídos pelos mesmos materiais que foram referidos para o eléctrodo de trabalho. Em tais casos o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo são designados por materiais dos eléctrodos.

Num modelo de realização preferencial, o contra-eléctrodo é constituído por platina, pelo que se obtém um contra-eléctrodo particularmente estável química e termicamente.

O contra-eléctrodo de trabalho actua como cátodo

Quando o contra-eléctrodo actua como um cátodo, os processos electroquímicos no contra-eléctrodo incluem processos por meio dos quais o contra-eléctrodo transfere electrões para um ou mais dos reagentes participantes.

Nos modelos de realização preferenciais, nos quais o electrólito selectivo de iões é um condutor de iões de oxigénio ou um condutor de iões de hidrogénio, considera-se que o oxigénio é reduzido para iões de oxigénio, ou é reduzido para água, de acordo com as seguintes equações da reacção:

Very Selen Chemistry

Condutor de iões de oxigénio: $n/2 \text{ O}_2 + 2\text{ne}^- = \text{nO}^{2-}$

Condutor de iões de hidrogénio: $n/2 \text{ O}_2 + 2\text{nH}^+ + 2\text{ne}^- = \text{nH}_2\text{O}$

O contra-eléctrodo de trabalho actua como ânodo

Quando o contra-eléctrodo actua como ânodo, o contra-eléctrodo recebe electrões de um ou mais dos reagentes participantes. Nos modelos de realização preferenciais mencionados, nos quais o electrólito selectivo de iões é um condutor de iões de oxigénio ou um condutor de iões de hidrogénio, considera-se que os iões de oxigénio são oxidados para oxigénio, ou a água é oxidada para oxigénio e para iões de hidrogénio, de acordo com as seguintes equações da reacção:

Condutor de iões de oxigénio: $\text{nO}^{2-} = n/2 \text{ O}_2 + 2\text{ne}^-$

Condutor de iões de hidrogénio: $\text{nH}_2\text{O} = n/2 \text{ O}_2 + 2\text{nH}^+ + 2\text{ne}^-$

Dever-se-á referir que os especialistas desta técnica são naturalmente capazes de estabelecer equações de reacções para reduções e oxidações electroquímicas análogas no contra-eléctrodo nas quais outros iões que não os iões de oxigénio nem os iões de hidrogénio são conduzidos selectivamente entre o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo por outros electrólitos selectivos de iões dependendo dos processos electroquímicos preferidos.

O electrólito selectivo de iões

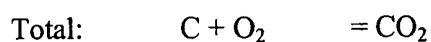
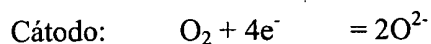
São exemplos de electrólitos selectivos de iões de acordo com o invento os electrólitos que selectivamente conduzem uma ou mais variedades de iões entre os processos electroquímicos no eléctrodo de trabalho e no contra-eléctrodo, pelo que se consegue que os iões que participam nos processos, tais como por exemplo os iões O^{2-} e os iões de hidrogénio H^+ tal como acima se

referiu, podem ser conduzidos de um eléctrodo, onde eles são produzidos, para outro eléctrodo, onde eles são consumidos.

Não considerando os iões accidentalmente presentes, é o electrólito selectivo de iões que define que iões podem tomar parte nos processos electroquímicos no eléctrodo de trabalho e no contra-eléctrodo, respectivamente.

Se for seleccionado um electrólito selectivo de iões condutores de iões de oxigénio, considera-se que tem lugar uma oxidação electroquímica do carbono com a formação de dióxido de carbono no eléctrodo de trabalho, o qual actua como um ânodo, uma redução electroquímica do oxigénio para iões de oxigénio no contra-eléctrodo, o qual actua como cátodo, e um transporte de iões de oxigénio do contra-eléctrodo (o cátodo) através do electrólito selectivo de iões condutor de iões de oxigénio para o eléctrodo de trabalho (o ânodo), onde os iões de oxigénio reagirão com o carbono sob a libertação de electrões para o ânodo de acordo com as seguintes equações de reacção:

- com o electrólito condutor de iões de oxigénio:

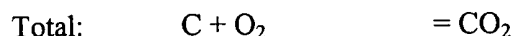
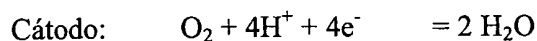


Se for seleccionado um electrólito selectivo de iões condutor de hidrogénio, considera-se que tem lugar uma oxidação electroquímica do carbono com a formação de dióxido de carbono no eléctrodo de trabalho (o ânodo) sob a produção de iões de carbono. Tal será conduzido através do electrólito selectivo

Very Selen Chemistry

de iões condutor de iões de hidrogénio para o contra-eléctrodo (o cátodo), onde eles reagirão com o oxigénio formando-se água de acordo com as seguintes equações de reacção:

- com o electrólito condutor de iões de hidrogénio:



Em ambos os casos os iões de oxigénio e de hidrogénio produzidos são conduzidos através do electrólito condutor de iões, enquanto que os electrões são conduzidos ou bombeados electricamente através de um circuito eléctrico exterior.

Quando se utiliza um electrólito condutor de iões de hidrogénio é necessário aplicar água a fim de manter as reacções. Se a água ainda não estiver presente no fluído, é consequentemente necessário adicioná-la. A água estará tipicamente presente a partir do processo de combustão dos materiais que contêm carbono.

Os electrólitos apropriados são conhecidos dos especialistas desta técnica, ver por exemplo: "B.C.H. Steele: Oxygen Ion Conductors and Their Technological Applications". "Solid State Ionics Symposium", "E-MRS Conference on Advanced Materials" (IACM de 1991) em Estrasburgo, na França, de 27-31 de Maio de 1991.

Exemplos de iões condutores de oxigénio através do electrólito

selectivo de iões são por exemplo os óxidos dopados com estruturas de fluorite, de preferência com base em dióxido de zircónio, ZrO_2 , dióxido de cério, CeO_2 , ou dióxido de tório, ThO_2 , onde a dopagem com um óxido metálico com baixa valência introduz lacunas nos locais do oxigénio na estrutura de rede.

Exemplos específicos incluem dióxido de zircónio dopado com óxido de ítrio, ou dióxido de cério dopado com óxido de gadolínio.

Outros exemplos são os óxidos dopados à base de óxido de bismuto, Bi_2O_3 , perovskites dopadas, em particular à base de cerato de bário, $BaCeO_3$, e torato de bário, $BaThO_3$.

Além do mais, podem ser mencionados óxidos com estrutura de milerite castanha ($A_2B_2O_5$) à base de metais de transição e de metais das terras raras.

Finalmente outras classes de perovskites dopadas, a $LaGaO_3$ dopada, é mencionada por H.L. Tuller: "Ionic and Mixed Conductors: Materials Design and Optimization". "High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals, Proceedings of the 17th Risø International Symposium of Materials Science", na Dinamarca de 2-6 de Setembro de 1996.

Exemplos de electrólitos selectivos de iões condutores de iões de hidrogénio são os polímeros de sulfonatos perfluorados, tais como o NAFION, ver J. Kjøll e outros, "Solid State Ionics", 46 (1991), 164-173.

Além do mais, podem ser mencionados ceratos de bário e estrôncio dopados, ver por exemplo T. Yajima, H. Iwahara, "Solid State Ionics", 47, (1991), 117-124,.

Também podem ser mencionadas perovskites, tais como o torato de bário dopado, e estanho substituído por mordenite, β'' -alumina, e NASICON.

Mistura de material para o electrólito selectivo e para o eléctrodo

Num modelo de realização preferencial o circuito interno é constituído por um ou mais eléctrodos de trabalho, um ou mais contra-eléctrodos e um ou mais electrólitos selectivos de iões que se proporcionam numa mistura de materiais para o electrólito e para o eléctrodo.

A mistura de materiais para o electrólito e para o eléctrodo é caracterizada por ser produzida por um método que compreende misturar um material para o electrólito selectivo de iões que tenha as partículas com a dimensão de 10-100 μm com um material para o eléctrodo que tenha as partículas com a dimensão de 1-10 μm e numa proporção que permite que as partículas de material do eléctrodo sejam posicionadas essencialmente na superfície do material do electrólito condutor de iões sem tocarem um no outro, de modo a que condutividade eléctrica da mistura de materiais alcançada seja da mesma ordem de grandeza da condutividade do material do electrólito condutor de iões.

Assim consegue-se que o material que é insolúvel no fluído possa ser recolhido e convertido sempre no circuito interno, pelo que se obtêm reactores electroquímicos especialmente compactos com elevada capacidade de conversão por volume de reactor.

De uma maneira geral, a mistura dos materiais do electrólito e do eléctrodo contém tanto material do eléctrodo quanto o suficiente para se conseguir que a reacção electroquímica tenha lugar. De um modo geral, o material contém menos do que 25 % em volume, uma vez que maiores quantidades podem causar contacto eléctrico directo entre as partículas do

material do eléctrodo e dessa forma provocar curto-circuitos electrónicos no material.

É preferível que o material contenha 3-15 % em volume do material do eléctrodo, pelo que se consegue que o material do eléctrodo fique colocado como partículas discretas na superfície das partículas de material do electrólito, e assim não há contacto eléctrico entre as partículas do material do eléctrodo. Tal contacto directo eléctrico levaria a curto-circuito eléctrico entre as partículas do eléctrodo o que impediria que as reacções electroquímicas tivessem lugar.

Exemplos de misturas de material para o electrólito e para o eléctrodo são materiais tais que têm cavidades abertas com uma dimensão que permite que o material insolúvel penetre dentro delas.

É preferível que as cavidades tenham uma dimensão de 10-100 μm .

Materiais com dimensão decrescente dos poros

Num modelo de realização particularmente preferido a mistura dos materiais para o electrólito e para o eléctrodo tem, na direcção de uma das suas dimensões, poros com uma dimensão decrescente de 100 μm - 10 μm , pelo que se consegue que as grandes partículas tanto sólidas como líquidas do material insolúvel e as partículas de dimensão média e pequena podem ser convertidas eficazmente e ao mesmo tempo na mesma direcção da corrente do fluído.

Por exemplo, orientando o material com a dimensão dos poros decrescente na direcção da corrente do fluído, as partículas grandes serão primeiro convertidas nos poros grandes, e em seguida as partículas de dimensão média e pequena serão convertidas nos subseqüentes poros de menor dimensão.

Os materiais com a dimensão dos poros decrescente podem ser produzidas das formas conhecidas pelos especialistas desta técnica, tal como, por exemplo, com a construção de uma estrutura em camadas fazendo a variação das dimensões dos poros descontinuamente em degraus mas ou com uma transição regular.

Electrólito selectivo de iões absorvido num material inerte ou ligado num gel

Um exemplo de electrólito selectivo de iões é também um electrólito líquido absorvido num material poroso, inerte cujo electrólito líquido está apto a conduzir selectivamente os iões preferenciais, ou um electrólito sob a forma de um gel com a forma física e a estrutura porosa preferenciais.

A distância de reacção electroquímica

De acordo com o invento o material insolúvel introduzido é levado até uma distância de reacção electroquímica em relação ao eléctrodo de trabalho, de forma a que as reacções electroquímicas possam ter lugar. Sendo assegurado por este meio que o material insolúvel pode ser convertido de acordo com os processos electroquímicos preferenciais se for fornecida suficiente energia ao processo sob a forma de uma suficiente diferença de um potencial eléctrico.

De acordo com o invento “a distância de reacção electroquímica” significa a distância dentro da qual a transferência de electrões e de iões entre o eléctrodo de trabalho e o material insolúvel e entre o electrólito selectivo de iões e o material insolúvel, respectivamente, proporcionam uma taxa de reacção apropriada das reacções electroquímicas preferenciais.

Uma distância de reacção electroquímica típica, a qual proporciona uma taxa de reacção apropriada, é uma distância menor do que 10 μm , de preferência entre 1-10 μm , por meio da qual se alcança uma taxa de conversão de

1-10 mg de carbono por segundo por m^2 de área do reactor, i. e., a área do eléctrodo de trabalho microscopicamente exposta. A área do reactor é tipicamente mais pequena do que a área total porosa do eléctrodo de trabalho.

Cavidades abertas

É preferível que a zona de reacção compreenda uma ou mais cavidades abertas que compreendem uma ou mais delimitações fechadas e uma ou mais aberturas, aberturas estas que comunicam com o fluído, pelo que se consegue que o material que é insolúvel no fluído possa penetrar para dentro das cavidades, sendo retido e convertido dentro delas.

É preferível que as delimitações fechadas da cavidade sejam constituídas por uma ou mais materiais do eléctrodo, por um ou mais materiais dos electrólito selectivo de iões, ou pelas respectivas misturas, há por exemplo materiais de eléctrodos que constituem tanto material para o eléctrodo de trabalho como para o contra-eléctrodo, por meio dos quais se pode obter uma transferência especialmente eficaz de iões do electrólito selectivo de iões para a cavidade na qual tem lugar a conversão electroquímica.

Num modelo de realização preferencial em particular, as delimitações fechadas da cavidade são constituídas por uma mistura de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo.

As cavidades abertas podem de uma maneira geral ser proporcionadas de uma forma em si conhecida dos especialistas desta técnica. Nos exemplos incluem-se as preparações mecânica, química ou óptica em rede, furos, poros ou outras aberturas com superfícies regulares ou irregulares. Mas são possíveis outras formas de preparação.

No que respeita aos métodos de preparação química mencionados podem especialmente ser feitos por sinterização controlada tal como é descrito por R.J. Brook (ed.): "Concise Encyclopaedia of Advanced Ceramic Materials", da Pergamon Press, nas Series: "Advances in Material Science and Engineering", de 1991.

A sinterização controlada pode ser utilizada no fabrico das estruturas tanto metálicas (metalurgia dos pós) como nas cerâmicas. O mais importante parâmetro é a dimensão das partículas do pó cru. Quanto maiores forem as dimensões das partículas, maiores serão as dimensões dos poros na estrutura final. Além disso, a temperatura de sinterização é utilizada como parâmetro de controlo. Normalmente, procura-se que na sinterização se alcance uma estrutura densa, livre de poros, mas utilizando pó cru que tenha comparativamente partículas de grandes dimensões, por exemplo, obtido por meio de um aquecimento prévio do pó a uma temperatura perto da temperatura normal de sinterização (calcinação), é possível conseguir que o pó não sinterize com uma estrutura densa, mas deixe poros na estrutura. A dimensão dos poros além de ser controlada pela dimensão das partículas, pode também ser controlado, dentro de largos limites, por meio das condições de sinterização, uma vez que a redução da temperatura da sinterização e o tempo de sinterização em geral aumentarão a porosidade. Finalmente, a porosidade pode ser afectada pela adição de um formador de poros, i.e., um aditivo que é adicionado durante a formação da estrutura cerâmica, mas que se evapora ou se queima durante a sinterização, e assim deixa poros na estrutura. Como materiais apropriados para a formação de poros podem-se utilizar materiais orgânicos, tais como cera, polímeros, materiais em fibra ou outros materiais.

Dimensão e número de cavidades

A dimensão e o número de cavidades pode ser escolhido de uma

forma em si conhecida pelos especialistas desta técnica, sendo a dimensão das cavidades escolhida de forma tal que as partículas que tiverem uma dimensão preferencial ficarão retidas nas cavidades, e sendo o número de cavidades escolhido de forma a que seja obtida uma área preferencial para a superfície do eléctrodo e consequentemente seja obtida uma capacidade de conversão preferencial para a zona de reacção.

Em geral, as cavidades abertas têm uma dimensão que permite que o material que é insolúvel no fluído penetre dentro delas. Num ponto de vista médio requer-se que a dimensão média da cavidade deve ser um pouco maior ou da mesma ordem de grandeza do diâmetro médio das partículas do material insolúvel.

A dimensão das cavidades está tipicamente dentro da gama de 10-100 μm , pelo que se consegue que o fluído possa passar para dentro e opcionalmente através das cavidades, enquanto que o material que é insolúvel no fluído fica retido, de modo a que possa ser convertido.

A retenção do material que é insolúvel no fluído por exemplo, tem lugar pela absorção do material insolúvel nas paredes da cavidade, pelo que com partículas que tenham em particular uma dimensão significativamente menor do que a dimensão da abertura podem ficar retidas e ser convertidas.

A retenção também pode ser efectuada quando a dimensão das aberturas diminui quer continuamente quer descontinuamente, por exemplo empilhando vários materiais do eléctrodo na continuação uns dos outros, de tal forma que o material insolúvel fica retido nas aberturas, enquanto o fluído continua a fluir.

Para a conversão electroquímica de partículas de fuligem de gases de escape de um Diesel é preferível que a dimensão das cavidades esteja dentro da gama de 1-50 μm , preferencialmente entre 1-10 μm .

O circuito externo

De acordo com o invento o circuito interno está ligado à fonte exterior de corrente, através do eléctrodo de trabalho e do contra-eléctrodo, permitindo-se assim a permuta de electrões entre a fonte de corrente e o circuito interno.

São exemplos de fontes de corrente as fontes de corrente que são conhecidas pelos especialistas desta técnica, por exemplo as fontes de corrente normalizadas que são controladas e reguladas de forma a que sejam capazes de fornecer uma tensão predeterminada e capazes de manter essa tensão constante, mesmo que haja variações suaves da corrente dentro de largos limites.

É preferível que o circuito externo seja capaz de provocar trocas de electrões entre a fonte de corrente e o circuito interna através de fios condutores, mas também há a possibilidade de trocas por indução.

A fonte de corrente pode ser uma fonte de corrente contínua ou uma fonte de corrente alternada.

Num modelo de realização a troca de electrões entre a fonte de corrente e o circuito interno tem lugar numa só direcção da corrente, por meio do que se consegue que o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo tenham uma polaridade constante, e isto em qualquer momento, quer eles actuem como ânodo quer como cátodo. Consequentemente, diferentes reacções electroquímicas podem ter lugar nos dois eléctrodos, cujas condições é possível optimizar.

Num outro modelo de realização a troca de electrões entre a fonte de corrente e o circuito interno tem lugar com uma corrente alternada, por meio do que se consegue que o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo mudem a sua polaridade com a mesma frequência que a fonte de corrente, e assim actua alternadamente como ânodo e como cátodo. A conversão electroquímica poderá desta forma ter lugar em ambos os eléctrodos, e a área efectiva do eléctrodo de trabalho para a conversão electroquímica do material que é insolúvel no fluído pode ser aumentada. Neste modelo de realização é preferível que o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo sejam idênticos.

Quando é utilizado uma fonte de corrente alternada, a frequência está tipicamente dentro da gama de 1 a 1000 Hz, de preferência de 10 a 100 Hz, pelo que se consegue que não ocorra uma permanente mudança de polarizações o que pode reduzir a eficiência dos eléctrodos ao longo do tempo.

Diferença da tensão eléctrica aplicada

De acordo com o invento o circuito interno é aplicado por meio da fonte de corrente externa com uma diferença de tensão que seja suficiente para que os processos electroquímico possam converter o material que é insolúvel no fluído no material que é solúvel no fluído.

De acordo com o invento uma “diferença de tensão suficiente” significa uma tensão que exceda a soma do potencial electroquímico para a reacção electroquímica preferencial mais uma possível sobretensão, que é necessária para vencer a resistência de polarização correspondente à energia de activação da reacção.

Para um circuito interno que compreende uma estrutura em

camadas, de um eléctrodo de trabalho, um electrólito selectivo de iões e um contra-eléctrodo é preferível que a tensão esteja dentro de uma gama de 1 a 25 voltes, de preferência de 1 a 5 voltes.

Para um circuito interno que compreende uma mistura de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo é preferível que a tensão esteja dentro da gama de 5 a 500 volt, de preferência de 10 a 100 volt.

A corrente depende da dimensão da zona de reacção. Está tipicamente na gama de 1 a 1000 mA/cm² de área da zona de reacção, de preferência de 10 a 100 mA/cm².

O material que é insolúvel no fluído que corre

Os exemplos do material que é insolúvel no fluído que corre e do fluído que corre são constituídos por um ou mais sistemas de duas fases, no qual uma fase estabelece o fluído que corre sob a forma de um gás ou de um líquido, e no qual a outra fase estabelece um material, sob a forma de um sólido ou de um líquido, que é insolúvel no fluído que corre.

É preferível, que o sistema de duas fases seja escolhido de líquido em gás, tal como os aerossóis e as nuvens, de óleo em ar, sólido em gás, tal como o fumo constituído por carbono em pó contido no ar, ou misturas deles; sólido em líquido, tal como as suspensões que contêm material de carbono em suspensão na água, e líquido em líquido tal como as emulsões do óleo na água, ou as suas misturas.

Num modelo de realização especial o material que é insolúvel no fluído é constituído por fuligem, e o fluído é constituído pelos gases de escape de um motor de combustão interna.

Num outro modelo de realização especial o material que é insolúvel no fluido é constituído por óleo, e o fluido é constituído por água de descarga.

O fluido

São exemplos do fluido os fluidos que actuam como transportadores de inertes do material insolúvel, ou daqueles que além disso contêm parcial ou totalmente substâncias que podem ser convertidas electroquimicamente, tais como hidrocarbonetos gasosos, por exemplo, hidrocarbonetos não queimados dos motores de combustão interna.

Temperatura

A conversão electroquímica pode ser executada dentro de uma gama muito larga de temperaturas. Em geral a taxa de reacção aumenta com o aumento da temperatura, razão pela qual uma temperatura elevada será vantajosa. Muitas reacções electroquímicas poderão, contudo, prosseguir com taxas suficientemente elevadas ainda à temperatura ambiente.

Quando é feito uso de electrólitos selectivos de iões a partir de condutores de iões de oxigénio de um material cerâmico, a gama de temperaturas utilizáveis ficará limitada pela condutividade iónica do material do electrólito. Por esta razão a condutividade iónica aumenta fortemente com a temperatura. Isto significa que o limite inferior para os reactores com base por exemplo em óxido de cério dopado será tipicamente de cerca de 200 °C, estando a condutividade entre 10^{-4} e 10^{-5} s/cm. A temperaturas acima de cerca de 800 °C é induzida uma condutividade electrónica, a qual actuará como um curto-circuito do reactor, reduzindo assim fortemente a eficiência da conversão electroquímica.

Seleccionando outros tipos de electrólitos selectivos de iões, são

possíveis tanto temperaturas mais elevadas como mais baixas.

Gama de pressões

A pressão utilizada no reactor pode estar dentro de largos limites. As conversões que se mostraram nos exemplos foram executadas a pressões do gás e do líquido próximas da pressão atmosférica. Contudo, nada impede a utilização de pressões tanto mais elevadas como mais baixas.

Com a remoção das partículas de fuligem dos gases de escape do motor Diesel, a contra pressão sobre o circuito interno não deverá exceder cerca de 30 mbar, uma vez que uma contra pressão mais elevada terá uma influência negativa no rendimento do motor.

Arranque

A conversão electroquímica pode ter início imediatamente ao fazer a ligação da tensão simultaneamente com a introdução do fluído. Assim, não se trata realmente de um processo de arranque. Contudo, em alguns casos a actividade só alcançará o nível pleno quando a temperatura do reactor tiver alcançado a mesma temperatura que o fluído que nele corre.

Reactor electroquímico para a conversão de um material que é insolúvel num fluído

Sobre um outro aspecto do invento os objectivos do invento são alcançados proporcionando um reactor electroquímico para a conversão de um material que é insolúvel num fluído num material que é solúvel no fluído, reactor este que é caracterizado por ele compreender:

uma câmara de reacção com uma entrada para a introdução do fluído, e uma saída para descarregar o fluído introduzido,

câmara de reacção esta na qual está localizada uma secção de reacção a

qual compreende um circuito interno, ou num modelo de realização preferencial, ela é constituída por:

(a) um ou mais eléctrodos de trabalho capazes de transferir electrões para e/ou de um ou mais processos electroquímicos, os quais convertem o material insolúvel num material que é solúvel no fluído,

(b) um ou mais contra-eléctrodos capazes de transferir electrões para e/ou de um ou mais processos electroquímicos, os quais contrabalançam os processos electroquímicos no eléctrodo de trabalho, e

(c) um ou mais electrólitos selectivos de iões que conduzem selectivamente um ou mais tipos de iões entre os processos electroquímicos no eléctrodo de trabalho e no contra-eléctrodo,

em cuja secção de reacção o material insolúvel é introduzido numa ou mais cavidades abertas e de atravessamento dos referidos eléctrodos e electrólitos e é levado até à distância de reacção electroquímica, em relação aos eléctrodos de trabalho, de modo a que os processos electroquímicos podem prosseguir, e

cujo circuito interno através do eléctrodo de trabalho e do contra-eléctrodo estão ligados a uma fonte de energia exterior.

Os modelos de realização preferenciais para construir o reactor são expostos nas reivindicações.

Outras vantagens

Com o método e o reactor de acordo com o invento são obtidas um certo número de vantagens em relação à técnica anterior.

Por exemplo, o reactor para remover as partículas de fuligem dos

gases de combustão limpa-se a si mesmo a temperaturas acima de cerca dos 250 °C; não há a necessidade de acrescentar aditivos ao combustível ou ao óleo lubrificante, os quais são potencialmente nocivos e aumentariam os custos, e o reactor funciona independentemente do teor em óxidos de azoto nos gases de combustão. De forma semelhante, o reactor estará apto a funcionar dentro de limites muito largos do teor em fuligem e da dimensão das partículas de fuligem. Além do mais, o reactor não necessita de ser periodicamente posto fora de serviço para a sua regeneração. A temperatura no filtro é comparativamente constante. Ele variará apenas ligeiramente com a temperatura dos gases de combustão introduzidos, mas não alcança elevados níveis, potencialmente perigosos, causadas pelo ciclo de regeneração. A queda da pressão no reactor é também constantemente baixa e não aumentará em consequência da acumulação de partículas de fuligem.

Há além do mais uma vantagem em a conversão electroquímica ter início quando o gás do combustível é introduzido e simultaneamente é feita a ligação da corrente. Assim não é necessário pré aquecer primeiro o reactor para que ele funcione.

O reactor está livre de manutenção no sentido da possível obstrução com o material nas cavidades, uma vez que ele será convertido e levado para fora com o fluído.

Também há a vantagem do reactor poder ser construído como um reactor comparativamente pequeno e compacto, uma vez que não é necessário espaço para o filtro nem de capacidade para que nele se acumule a fuligem. Isto tem como resultado um menor consumo de material e consequentemente um reactor mais barato. A menor dimensão física torna além disso mais fácil a montagem do reactor no sistema de escape dos gases de combustão num sistema

existente, por exemplo, no sistema de escape de um veículo com um motor Diesel.

Há também a vantagem de outras substâncias, dissolvidas no fluído e que possam ser convertidas electroquimicamente, poderem ser convertidas.

3. DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

O invento é explicado em mais pormenor no que se segue, sendo feita referência aos desenhos, nos quais:

A figura 1 mostra num corte transversal esquemático um modelo de realização de um reactor electroquímico de acordo com o invento;

A figura 2 mostra numa vista ampliada o arrancamento rectangular II que se mostra na figura 1;

A figura 3 mostra numa vista ampliada o arrancamento circular III que se mostra na figura 2;

As figuras 4, 5 e 6 mostram esquematicamente os modelos de realização alternativos do eléctrodo de trabalho e do electrólito selectivo de iões;

A figura 7 mostra esquematicamente a representação de um modelo de realização do circuito interno que compreende uma mistura de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo;

A figura 8 mostra esquematicamente uma representação de um modelo de realização do circuito interno que se mostra na figura 7, onde a mistura porosa dos materiais do electrólito selectivo de iões e do eléctrodo é

suportada por meio de um suporte inerte poroso;

A figura 9 mostra uma fotografia microscópica tirada com um microscópio electrónico de varrimento de um reactor electroquímico construído de acordo com o princípio que se mostra na figura 7;

A figura 10 mostra uma representação esquemática de um modelo de realização do circuito interno, no qual a secção do reactor é construída com uma estrutura em camadas constituída por 3 camadas, tendo cada uma a estrutura que se mostra na figura 7;

A figura 11 mostra a medição da geração de dióxido de carbono em função de uma tensão contínua aplicada sobre um circuito interno que corresponde ao que se mostra na figura 4;

A figura 12 mostra a medição da geração de dióxido de carbono em função da tensão contínua aplicada sobre um circuito interno que corresponde ao que se mostra na figura 7;

A figura 13 mostra o padrão dos fios condutores em prata para fazer o contacto entre os dois circuitos internos equivalentes aos que se mostram na figura 7;

A figura 14 mostra a medição da geração de dióxido de carbono em função de uma tensão de uma corrente alternada aplicada sobre um dos circuitos internos que se mostram na figura 13; e

A figura 15 mostra a medição da geração de dióxido de carbono em função de uma tensão de uma corrente alternada aplicada sobre outro dos

circuitos internos que se mostram na figura 13.

4. DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DO INVENTO

A figura 1 mostra esquematicamente uma secção transversal de um modelo de realização de um reactor electroquímico de acordo com o invento.

O reactor electroquímico compreende uma câmara de reacção 50, a qual pode ser feita a partir de uma chapa metálica ou semelhante. A câmara está provida com uma entrada 20 para a introdução do fluído que contém o material 21 que é insolúvel no fluído. A câmara está além disso, provida com a saída 40 para a descarga do fluído que contém o material convertido.

Um circuito interno está situado na câmara de reacção, circuito este que está suspenso de modo a ficar isolado electricamente da câmara por meio das suspensões isoladas 53, o qual ao mesmo tempo corta o fluxo do fluído. O circuito interno é constituído pelo eléctrodo de trabalho 12, o contra-eléctrodo 13, e um electrólito selectivo de iões 11 no estado sólido o qual está apto a conduzir selectivamente os iões entre o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo.

Os gases de escape de um motor de combustão interna, e o material que contém carbono não queimado, que está essencialmente sob a forma de partículas de fuligem 21 nos gases de escape, passam para dentro do reactor através da entrada 20 (como se mostra com a seta do lado de cima), após o que os gases de escape e o material convertido são conduzidos através da saída 40.

O eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo

No modelo de realização que se mostra, o eléctrodo de trabalho 12 e o contra-eléctrodo 13 são diferentes, mas podem ser idênticos.

O eléctrodo de trabalho é constituído por uma camada metálica porosa com uma espessura entre 0,05-1 mm com uma dimensão e número de poros que assegure uma superfície com uma área suficientemente grande e a qual permite a passagem de partículas que tenham a dimensão preferida. Fazendo o varrimento com um microscópio electrónico, o eléctrodo de trabalho tem tipicamente poros com uma dimensão de 20-40 μm e uma densidade dos poros de 1000 poros por cm^2 de área do eléctrodo de trabalho.

O electrólito selectivo de iões

O electrólito selectivo de iões é um condutor de iões de oxigénio poroso no estado sólido de óxido de cério dopado com 20 % de óxido de gadolínio fornecido pela "Seattle Speciality Ceramics", de Seattle, nos EUA (agora: "Praxair Specialty Ceramics"). Sendo o material calcinado a 1550 °C durante 3 horas, o que tem como resultado partículas com uma dimensão de 5-10 μm , as quais após a compressão de sinterização a 1500 °C apresentam poros com a dimensão de 1-10 μm .

Num modelo de realização alternativo, o qual não é aqui explicado com mais pormenor, o electrólito selectivo de iões era um condutor de iões de hidrogénio no estado sólido de polímero perfluorado sulfonado fornecido sob a marca registada Nafion® da empresa DuPont e com poros com a dimensão de 1-10 μm .

Fonte de corrente externa

No modelo de realização que se mostra, o circuito interno está ligado pelos fios condutores 301 e 302 a uma fonte de corrente 30, que tanto pode ser uma fonte de corrente contínua como uma fonte de corrente alternada. Os fios condutores 301 e 302 são introduzidos através da parede da câmara pelos alimentadores de passagem isolados 51 e 52.

No modelo de realização que aqui se divulga, a fonte de corrente é uma fonte de corrente contínua, em que o eléctrodo de trabalho actua como um ânodo positivo, e o contra-eléctrodo é um cátodo negativo.

Se a fonte de corrente for uma fonte de corrente alternada, o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo serão em princípio idênticos e actuarão alternadamente como ânodo e como cátodo com a frequência correspondente à frequência da corrente alternada. As reacções electroquímicas serão as mesmas quando a fonte de corrente é uma fonte de corrente contínua.

A diferença de tensão aplicada ao eléctrodo de trabalho e ao contra-eléctrodo é escolhida de forma tal a que haja energia de activação suficiente para que os processos electroquímicos preferenciais tenham lugar. Para um reactor electroquímico, a conversão das partículas de fuligem do gás de combustão na estrutura em camadas que se mostra, a diferença de tensão é de um modo geral superior a 1 volte, tipicamente de 5 voltes, a fim de se obter uma taxa de conversão satisfatória.

Arranque da operação

O reactor arranca com a introdução do gás de combustão pela entrada 20, e aplicando ao mesmo tempo uma tensão de 5 voltes entre o eléctrodo de trabalho 12 e o contra-eléctrodo 13. Não é necessário que a temperatura do reactor tenha sido antecipadamente elevada até, por exemplo, 250-300 °C, mesmo considerando que isto será naturalmente vantajoso a fim de se obterem as taxas de conversão mais elevadas possível logo desde o início.

Em funcionamento, o gás de combustão passa continuamente pela entrada 20. O gás de combustão passa através das aberturas 14 no eléctrodo de

trabalho poroso, pelo que as partículas de fuligem 21 que são insolúveis no gás da combustão, na área em que o eléctrodo de trabalho e o electrólito selectivo de iões tocam um no outro, são levadas até à distância, em relação ao eléctrodo de trabalho, de reacção electroquímica. Dentro desta distancia, as partículas de fuligem reagem com os iões de oxigénio, que são fornecidos pelo electrólito selectivo dos iões, sendo os electrões excedentes transferidos para o eléctrodo de trabalho. Participando num ou mais processos electroquímicos numa ou mais fases do processo, as partículas de fuligem são convertidas em dióxido de carbono.

Tempo de permanência e dimensão da cavidade

A fim de obter um apropriado tempo de permanência das partículas de fuligem na zona de reacção, a dimensão das cavidades no electrólito selectivo de iões é escolhida de modo a que seja conseguida uma retenção apropriada das partículas de fuligem que passam através das aberturas do eléctrodo de trabalho para o electrólito.

Uma taxa de conversão preferencial para uma determinada distribuição da dimensão das partículas é alcançada escolhendo o número e a dimensão das cavidades no eléctrodo de trabalho de forma a que seja obtida uma apropriada grande área para a superfície na zona de reacção na qual as partículas de fuligem podem trocar os electrões com o eléctrodo de trabalho, e na qual elas podem reagir com os iões preferenciais fornecidos pelo electrólito selectivo de iões.

A fim de se poder alcançar uma taxa de conversão suficiente poderá ser vantajoso estabelecer mais circuitos internos em série ou em paralelo.

Depois de terem passado pelo circuito interno, as partículas de

fuligem insolúveis são convertidas em dióxido de carbono, o qual sai do reactor com os gases de combustão 40.

Pormenores do eléctrodo de trabalho

Na figura 2 mostra-se numa vista ampliada o arrancamento rectangular II da figura 1. As partículas de fuligem 21 com uma dimensão apropriada penetram nos poros 14 no eléctrodo de trabalho 12, onde eles são parados nos poros mais pequenos 15 no electrólito 11. Os gases de combustão passam livremente através dos poros na direcção indicada pela seta tanto pelo eléctrodo de trabalho como pelo electrólito selectivo de iões. As partículas de fuligem 21, que estão dentro da distância de reacção em relação ao eléctrodo de trabalho, são convertidas com os iões de oxigénio, fornecidos pelo electrólito selectivo de iões 11, segundo a conversão em dióxido de carbono, o qual é conduzido de forma a afastar-se com a corrente do fluído.

As partículas de fuligem que tiverem uma dimensão maior do que a dimensão do poro do eléctrodo de trabalho não podem penetrar no eléctrodo de trabalho, e não serão por isso convertidas electroquimicamente.

Na figura 3 mostra-se numa vista ampliada o arrancamento circular III que se mostra na figura 2. Uma partícula de fuligem 21 está situada num poro 14 do eléctrodo de trabalho 12, o qual toca no electrólito selectivo de iões 13, pelo que a partícula de fuligem 21 é “apanhada” dentro de uma cavidade aberta, cuja abertura delimitada comunica com o gás de combustão. As partículas de fuligem podem assim ser convertidas electroquimicamente trocando os electrões com o eléctrodo de trabalho 12, os iões de oxigénio com o electrólito 11, e o dióxido de carbono com os gases de combustão dentro e fora da cavidade.

Se o teor de oxigénio nos gases de combustão for muito baixo,

poderá ser necessário adicionar ar extra, por exemplo através de um canal lateral da câmara (não representado). Por analogia, água extra ou outros reagentes podem ser adicionados, os quais originalmente não estejam presentes em quantidade suficiente no fluido.

Modelos de realização alternativos do circuito interno

Nas figuras 4, 5 e 6 mostram-se esquematicamente modelos de realização alternativos do eléctrodo de trabalho e do electrólito selectivo de iões.

A figura 4 mostra um modelo de realização no qual o eléctrodo de trabalho 12 assim como o electrólito selectivo de iões 11 têm aberturas, sob a forma dos poros 14 e 15, para conduzir o fluido, os quais têm delimitações irregulares em vez dos canais comparativamente direitos que se mostram na figura 2.

As figuras 5 e 6 mostram dois modelos de realização alternativos do eléctrodo de trabalho e do electrólito selectivo de iões, nos quais as delimitações das cavidades são irregulares e direitas, respectivamente.

Assim, está dentro do alcance do invento poderem-se escolher as configurações mais apropriadas para as cavidades.

Mistura de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo

A figura 7 mostra numa vista esquemática um modelo de realização do circuito interno que compreende uma mistura porosa de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo.

O circuito interno é construído por partículas misturadas de um material comparativamente grande para o electrólito selectivo de iões 11, com

Very Satisfactory

partículas de um material comparativamente mais pequenas para o eléctrodo de trabalho 12 e com um material para o contra-eléctrodo 13, que se mostram aqui como sendo idênticas. Em princípio a mistura dos materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo funciona como um empilhamento de pequenos reactores electroquímicos que estão electricamente ligados em série e em paralelo, e nos quais as partículas do eléctrodo de trabalho 12 para um pequeno reactor actuarão ao mesmo tempo como as partículas de um contra-eléctrodo 13 para outro pequeno reactor.

As partículas de fuligem 21 são retidas nas cavidades 14 na estrutura porosa, na qual elas são convertidos electroquimicamente tal como se descreveu no debate da figura 3.

Os gases de combustão e as partículas de fuligem convertidas, que são o produto da conversão electroquímica, podem passar através dos poros na estrutura mista.

A figura 8 mostra numa vista esquemática de um modelo de realização do circuito interno, que se mostra na figura 7, no qual a mistura porosa de materiais do electrólito selectivo de iões e do eléctrodo é suportada num suporte 16 inerte poroso com as aberturas ou canais 161 através dos quais o fluído pode ser conduzido de modo a afastar-se. O material poroso de suporte permite que o fluído passe, enquanto que o material insolúvel 21 é retido, o qual desta forma pode ser convertido electroquimicamente para um material solúvel na parte reactiva do reactor.

A figura 9 mostra uma microfotografia tirada num microscópio electrónico de varrimento de um reactor electroquímico construído de acordo com o princípio que se mostra na figura 7. Como material para o electrólito

Very Selen Umming

selectivo de iões utilizou-se o óxido de cério dopado com óxido de gadolínio (CGO) numa percentagem atómica de 20 %, o qual é um condutor de iões de oxigénio, e em que se utiliza como material do eléctrodo a manganite de lantânio (LSM) dopada com de óxido de estrôncio numa percentagem atómica de 20 %.

A Figura 10 mostra numa vista esquemática um modelo de realização do circuito interno, no qual a secção de reacção é construída com uma estrutura em camadas de três camadas, tendo cada uma a estrutura descrita na Figura 7. Na camada mais inferior 17, a dimensão média dos poros é tão pequena que as partículas mais pequenas do material insolúvel são retidas e convertidas electroquimicamente. A camada intermédia 18 tem uma dimensão dos poros um pouco maior, a qual permite que as partículas mais pequenas 21 penetrem na estrutura, enquanto que as partículas maiores são retidas. As partículas maiores são convertidas na camada superior 19, a qual tem os poros de maior dimensão.

Uma tal estrutura em camadas pode ser construída utilizando pó em cru com diferentes dimensões das partículas nas várias camadas. Quando se escolhem as partículas de material em cru de maior dimensão, a dimensão dos poros na estrutura final fica maior.

A estrutura em camadas do circuito interno pode ser composta com menos do que três camadas assim como com mais.

5. EXEMPLOS

Exemplo 1

Reactor electroquímico com circuito interno construído como uma estrutura em sanduíche de eléctrodo de trabalho, electrólito selectivo de iões, e contra-eléctrodo

A fim ilustrar o invento, produziu-se um electrólito selectivo de iões a partir de óxido de cério dopado com de óxido de gadolínio (daqui em diante designado por CGO) numa percentagem atómica de 20 %, da "Seattle Specialty Ceramics" de Seattle, nos EUA (agora: "Praxair Specialty Ceramics"). Sendo a dimensão das partículas do pó ajustada por tratamento térmico a 1550 °C durante 3 horas, pelo que se obteve uma dimensão média das partículas de pó de 5-10 µm. A medição da dimensão das partículas de pó foi feita por meio de um microscópio electrónico de varrimento. O pó foi comprimido para uma placa com a espessura de 1,5 mm a 100 Mpa e sinterizada a 1500 °C durante uma hora. Os poros do electrólito selectivo de iões assim obtidos foram providos com eléctrodos de platina porosos pintando com um pincel com a pasta de platina fornecida sob a marca registada Demetron® M8005, de Degussa na Alemanha, após o que o electrólito selectivo de iões com os eléctrodos foram sinterizados a 800 °C durante uma hora. A dimensão dos poros tanto dos eléctrodos como do electrólito selectivo de iões era de 0,5-5 µm.

O circuito interno assim construído foi provido com os fios condutores nos eléctrodos, ligados a uma fonte de corrente do laboratório, da marca comercial Danica TPS 23A, +/- 30 V, 2 A, com regulação de tensão.

O conjunto completo foi então colocado num forno e aquecido a cerca de 300 °C num fluxo de gás com 20 % de oxigénio em azoto, ao qual foi adicionado carvão preto do tipo Printex® L fornecido pela Degussa da Alemanha.

A figura 11 mostra a medição da geração do dióxido de carbono em função da tensão da corrente contínua aplicada sobre o circuito interno. Os poros da estrutura em camada que corresponde à estrutura que se mostra na Figura 4.

Os dados que se mostram foram medidos com um espectrómetro de massa à saída do fluxo, correspondendo à saída 40 da figura 1, a uma temperatura no forno de 300 °C.

Baixando a temperatura no forno para 250 °C, a taxa de conversão do carbono foi reduzida em cerca de 15 %.

Utilizando corrente alternada na gama de frequência de 0 a 400 Hz, foi detectado um ligeiro, mas não significativo, aumento da taxa de conversão, quando se aumentava a frequência. O aumento era maior na gama de frequências de 0 HZ (corrente contínua) até cerca de 20 Hz, sendo a taxa de conversão daí em diante quase constante.

Exemplo 2

Reactor electroquímico com circuito interno composto de uma mistura de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo de trabalho

O pó CGO tratado termicamente, produzido tal como se descreveu no exemplo 1, foi misturado com um pó tratado termicamente de modo semelhante de manganite de lantânio (daqui em diante designado por LSM) dopado com estrôncio numa percentagem atómica de 20 %, da “Seattle Specialty Ceramics” de Seattle, nos EUA (agora: “Praxair Specialty Ceramics”), o qual foi tratado a 1200 °C durante 3 horas. A mistura de pós contendo 6,5 % em peso de LSM correspondendo a cerca de 6 % em volume, foi comprimida numa placa a 100 Mpa e sinterizada a 800 °C durante 1 hora. Após a sinterização, a dimensão dos poros no material sinterizado foi de 0,4-4 µm.

A placa foi montada no mesmo forno tal como acima se descreveu no exemplo 1, mas sem ser provida com eléctrodos de platina, correspondendo ao

circuito interno que se mostra na figura 7.

Como fonte de corrente foi utilizado de um conversor de frequência modificado da marca comercial Lenze da empresa Leomotor, da Dinamarca, por meio do qual ao circuito interno pode ser aplicado com uma tensão de 1-400 voltes, com uma frequência variável de 0,1-400 Hz, e uma potência de saída de 750 Watts.

A figura 12 mostra a medição da geração do dióxido de carbono em função da tensão aplicada sobre o circuito interno.

Tal como era esperado, um significativo aumento do nível da tensão é necessário no circuito interno constituído por uma mistura porosa de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo do que num circuito interno constituído por um material do electrólito selectivo de iões ensanduichado entre o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo tal como no exemplo 1.

Também, a taxa de reacção é mais elevada em consequência da área da superfície efectiva ser significativamente maior, onde a reacção pode prosseguir. No que respeita às frequências utilizadas, foram-no desde 0 a 400 hz, tendo sido detectado um ligeiro, mas não significativo, aumento da taxa de conversão, quando a frequência aumentou. O aumento é maior na gama de frequências de 0 a cerca de 20 Hz, a seguir ao que a taxa de conversão é quase constante.

Tanto no exemplo 1 como no exemplo 2 poder-se-á notar que o aumento da taxa de conversão resulta num aumento no pedido de corrente no circuito interno. A corrente decresce fortemente quando o carbono adicionado

está totalmente queimado.

Exemplo 3

Mistura porosa de pós de CGO e LSM num suporte inerte

Foi preparada uma mistura de pó de CGO e de pó de LSM tal como se descreveu no exemplo 2. A mistura foi dispersa em etanol utilizando um agente dispersor, KD-4 da empresa ICI, após o que foi depositado num suporte inerte de fibras de quartzo não tecidas. A mistura de pós depositados e o suporte são em seguida sinterizados a 800 °C durante 2 horas, em seguida são ambos colocados num forno, tal como se descreveu no exemplo 1.

Foram obtidos resultados semelhantes para a conversão do carbono assim como para o circuito interno, o qual foi preparado tal como se descreveu no exemplo 2.

Exemplo 4

Reactor electroquímico com o circuito interno construído por uma mistura de material para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo

Neste exemplo, o óxido de cério dopado com de óxido de gadolínio numa percentagem atómica de 10 % (a seguir designado como CGO-10), da "Praxair Specialty Ceramics" de Seattle, nos EUA (anteriormente: "Seattle Specialty Ceramics") foi utilizado como material electrólito condutor de iões de óxido. O pó de CGO-10 foi tratado termicamente a 1500 °C durante 3 horas a fim de ajustar a dimensão das partículas. O pó de CGO-10 foi misturado com 5 % em peso de pó de LSM que corresponde a cerca de 4,5 % em volume tal como se descreveu no exemplo 2.

Foram prensadas duas placas, a partir de uma mistura com 3 mm de espessura a uma pressão de 65 Mpa e sinterizadas a 950 °C durante 3 horas.

As placas aglomeradas foram providas com contactos para os fios condutores pintando as suas superfícies com pasta de prata (Demetron, Leitsilber 200, Prod. N.º 6200 0007) tal como se mostra na figura 13.

Na primeira placa 201, os fios condutores de prata 203 foram colocados nos bordos opostos.

Na segunda placa 202, os fios condutores 204 foram colocados segundo um padrão não contínuo, proporcionando um trajecto da corrente significativamente mais curto do que a da primeira placa 201.

Os fios condutores de prata foram ligados a fios para a ligação a uma fonte de energia alternada, fixada a 50 Hz e variável desde 2 até 250 V (RKT-2, IMPO electronic A/S, de Odense, na Dinamarca).

As placas foram testadas uma por uma num forno tal como foi descrito no exemplo 2.

A fuligem recolhida do sistema de escape de um motor Diesel foi adicionada ao fluxo dos gases através do reactor.

A evolução do CO₂ foi monitorizada conduzindo os gases de escape do reactor (equivalente à saída 40 da figura 1) através de uma célula para fluxo de gás, num espectrómetro de infravermelhos com transformador de Fourier.

A figura 14 mostra a geração de dióxido de carbono em função da aplicação de uma tensão alternada a 50 Hz sobre a primeira placa 201. Vê-se que a geração de dióxido de carbono aumenta significativamente a partir de um limiar da tensão de cerca de 150 V.

A figura 15 mostra a geração do dióxido de carbono em função da aplicação da tensão alternada a 50 Hz sobre a segunda placa 202. Vê-se que a geração de dióxido de carbono aumenta significativamente a partir de uma tensão limiar de cerca de 35 V, i.e., com uma tensão mais baixa do que na placa 201, o que corresponde a um trajecto da corrente mais curto que aquele que se proporciona com a configuração dos fios condutores de prata intermitentes.

Exemplo 5

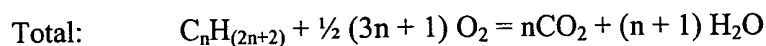
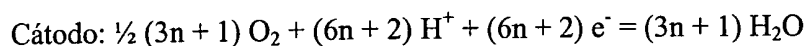
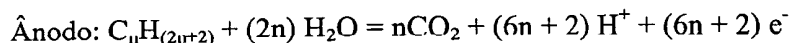
Reactor electroquímico para a purificação do óleo da água de descarga

Um reactor electroquímico foi construído com um circuito interno que compreende um electrólito selectivo de iões condutores de hidrogénio com uma membrana de sulfonato perfluorado do tipo Nafion® da empresa DuPont. O electrólito foi provido com eléctrodos porosos pintando-os com pasta de platina tal como se descreveu no exemplo 1.

A tensão foi aplicada ao reactor tal como se estabeleceu no Exemplo 1.

Foi conduzida através do reactor água com óleo com uma percentagem de dispersão de 1 %, a água corre através do reactor que foi aquecido a cerca de 90 °C num forno a fim de assim aumentar a taxa da reacção. A água pode passar pelo reactor, enquanto que as gotículas de óleo foram retidas e convertidas electroquimicamente em dióxido de carbono.

Considera-se que a conversão segue as equações de reacção seguintes:



Exemplo 6

Energia consumida em funcionamento

A fim de exemplificar o consumo de energia de um reactor em funcionamento de acordo com o invento, a base pode ser um motor Diesel, o qual produz continuamente 180 kW e tipicamente produz 0,3 g de fuligem por kWh que corresponde a uma produção m de 0,015 g/s. Considerando a total conversão electroquímica desta quantidade de fuligem em carbono puro, a quantidade de fuligem, utilizando a constante F de Faraday e o número de electrões n na conversão corresponderá ao seguinte cálculo da corrente que passa através do reactor:

$$I = n * m * F/M_c = 4 * 0,015 * 96500/12 = 483 \text{ A}$$

em que M_c é o peso atómico do carbono.

Com uma tensão de 3 V, isto corresponde a cerca de 1,5 kW, o que é menos do que 1 % da potência de saída.

Lisboa, 7 de Junho de 2001



LUIS SILVA CARVALHO
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a conversão electroquímica de um material (21) que é insolúvel num fluido num material que é solúvel no fluido, método este que compreende:

(a) que uma corrente de fluido seja conduzida para uma zona de reacção que compreende um circuito interno, o qual compreende:

(i) um ou mais eléctrodos de trabalho (12) capazes de transferir electrões para e/ou de um ou mais processos electroquímicos, os quais convertem o material insolúvel num material que é solúvel no fluido.

(ii) um ou mais contra-eléctrodos (13) que são capazes de transferir electrões para e/ou de um ou mais processos electroquímicos, os quais contrabalançam o processos electroquímicos no eléctrodo de trabalho, e

(iii) um ou mais electrólitos selectivos de iões (11), os quais conduzem selectivamente um ou mais tipos de iões entre os processos electroquímicos no eléctrodo de trabalho e no contra-eléctrodo,

que na zona de reacção o material insolúvel é introduzido numa ou mais cavidades abertas de atravessamento dos referidos eléctrodos e electrólitos e sendo levado até uma distância de reacção electroquímica, em relação ao eléctrodo de trabalho, tal que os processos electroquímicos possam ter lugar, e

estando o referido circuito interno ligado a uma fonte de corrente exterior (30) por meio do eléctrodo de trabalho e do contra-eléctrodo,

(b) que no circuito interno seja aplicada uma fonte da corrente externa com uma diferença de tensão eléctrica, que seja suficiente para que o processo electroquímico converta o material que é insolúvel no fluido num material que é solúvel no fluido, e

(c) que o material que é solúvel no fluido é conduzido de modo a afastar-se da zona de reacção em conjunto com a corrente do fluido (40).

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a zona de reacção compreender uma ou mais cavidades abertas que compreendem uma ou mais delimitações fechadas (11, 12, 13) e uma ou mais aberturas (14, 15) as quais comunicam com o fluido.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por as delimitações fechadas das cavidades serem constituídas por um ou mais materiais para o eléctrodo (12, 13), um ou mais materiais para o electrólito selectivo de iões (11), ou pelas suas misturas.

4. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por as delimitações fechadas das cavidades serem constituídas por uma mistura de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo.

5. Método de acordo com as reivindicações 2-4, caracterizado por as cavidades terem uma dimensão de 10-100 μm .

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os processos electroquímicos serem seleccionados de entre os processos com eléctrodos que são de oxidação ou de redução, ou uma combinação deles.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a ligação do circuito interno por meio do eléctrodo de trabalho e do contra-eléctrodo à fonte de corrente externa proporcionar uma corrente de electrões numa direcção.

Very Satisfactory

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a ligação do circuito interno por meio do eléctrodo de trabalho e do contra-eléctrodo à fonte de corrente externa proporcionar uma corrente de electrões em direcções alternadas.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o fluido compreender o oxigénio.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o fluido compreender a água.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material que é insolúvel no fluido e o fluido constituírem um ou mais sistemas de duas fases, no qual uma fase é constituída por um fluido na forma de um gás ou de um líquido, e no qual a segunda fase é constituída por um material sob a forma de um sólido ou de um líquido que é insolúvel no fluido.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por os sistemas de duas fases serem escolhidos de entre líquido em gás, tal como os aerossóis e as nuvens ou óleo no ar, sólido em gás, tal como o fumo constituído por poeiras de carbono contidas no ar, ou as suas misturas; sólido em líquido, tal como os materiais que contêm carbono em suspensão na água, e líquido em líquido, tal como as emulsões de óleo na água, ou as suas misturas.

13. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material que é insolúvel no fluido ser constituído por fuligem, e o fluido ser constituído pelos gases de escape de um motor de combustão interna.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por

o material que é insolúvel no fluído ser constituído por óleo, e por o fluído ser constituído por água de descarga.

15. Reactor electroquímico para a conversão de um material (21) que é insolúvel num fluído num material que é solúvel no fluído, reactor este que compreende:

uma câmara de reacção (50) com uma entrada (20) para introdução do fluído, e uma saída (40) para a descarga do fluído introduzido,

câmara de reacção esta que tem nela situada uma secção de reacção que compreende um circuito interior que compreende:

(a) um ou mais eléctrodos de trabalho (12) capazes de transferir electrões para e/ou de um ou mais processos electroquímicos, os quais convertem o material insolúvel num material que é solúvel no fluído,

(b) um ou mais contra-eléctrodos (13) que são capazes de transferir electrões para e/ou de um ou mais processos electroquímicos nos referidos eléctrodos, os quais contrabalançam o processos electroquímicos no eléctrodo de trabalho, e

(c) um ou mais electrólitos (11) selectivos de iões, os quais conduzem selectivamente um ou mais tipos de iões entre os processos electroquímicos no eléctrodo de trabalho e no contra-eléctrodo,

em cuja secção de reacção o material insolúvel é introduzido numa ou mais cavidades abertas de atravessamento nos referidos eléctrodos e electrólitos e sendo levado até uma distância de reacção electroquímica, em relação ao eléctrodo de trabalho, de modo a que os processos electroquímicos possam prosseguir, e

cujó circuito interno está ligado a uma fonte de corrente exterior (30) por meio do eléctrodo de trabalho e do contra-eléctrodo.

Very Satisfactory

16. Reactor de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por a secção de reacção compreender uma ou mais cavidades abertas que compreendem uma ou mais delimitações fechadas (11, 12, 13) e uma ou mais aberturas (14, 15), aberturas estas que comunicam com o fluido.

17. Reactor de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por as delimitações fechadas da cavidade serem constituídas por um ou mais materiais do eléctrodo (12, 13), um ou mais materiais do electrólito (11) selectivo de iões ou pelas suas misturas.

18. Reactor de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por as delimitações fechadas da cavidade serem constituídas por uma mistura de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo.

19. Reactor de acordo com as reivindicações 16-18, caracterizado por as cavidades terem uma dimensão de 10-100 μm .

20. Reactor de acordo com as reivindicações 15-19, caracterizado por a fonte de corrente ser uma fonte de corrente contínua.

21. Reactor de acordo com as reivindicações 15-19, caracterizado por a fonte de corrente ser uma fonte de corrente alternada.

22. Electrólito selectivo de iões para ser utilizado para levar a cabo o método de acordo com as reivindicações 1-14, ou no reactor electroquímico de acordo com as reivindicações 15-21, caracterizado por ele compreender um condutor de iões no estado sólido que tem uma ou mais cavidades abertas e de atravessamento.

23. Electrólito de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o condutor de iões no estado sólido ser um condutor de iões de oxigénio.

24. Electrólito de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o condutor de iões no estado sólido ser constituído por dióxido de cério (CeO_2) dopado com óxido de gadolínio (Gd_2O_3), dióxido de zircónio (ZrO_2) dopado com óxido de ítrio (Y_2O_3), ou as suas combinações.

25. Electrólito de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o condutor de iões no estado sólido ser um condutor de iões de hidrogénio.

26. Electrólito de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o condutor de iões no estado sólido ser constituído por β'' -alumina

27. Electrólito de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o condutor de iões no estado sólido ser constituído por um polímero perfluorado sulfonado.

28. Reactor de acordo com as reivindicações 22-27, caracterizado por o condutor de iões no estado sólido ter cavidades com uma dimensão de 10-100 μm .

29. Eléctrodo para ser utilizado como eléctrodo de trabalho ou contra-eléctrodo quando se leva a cabo o método de acordo com as reivindicações 1-14, ou no reactor electroquímico de acordo com as reivindicações 15-21, caracterizado por ele compreender um material electricamente condutor seleccionado de entre os materiais metálicos ou cerâmicos tendo uma ou mais cavidades com aberturas de atravessamento.

30. Eléctrodo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado por as cavidades terem uma dimensão de 10-100 μm .

31. Eléctrodo de acordo com as reivindicações 29-30, caracterizado por o material electricamente condutor ser a manganite de lantânio dopada com estrôncio.

32. Mistura de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo para ser utilizada como circuito interno quando se leva a cabo o método de acordo com as reivindicações 1-14, ou no reactor electroquímico de acordo com as reivindicações 15-21, caracterizado por ser produzido por um método que compreende um material para o electrólito selectivo de iões com uma dimensão do grão de 10-100 μm que é misturado com o material para o eléctrodo com uma dimensão do grão de 1-10 μm e em proporções que permitem que os grãos do material para o eléctrodo sejam posicionados essencialmente na superfície dos grãos do material para o electrólito selectivo de iões sem se tocarem um no outro, de modo a que seja obtida uma condutividade eléctrica da mistura de materiais, que seja da mesma ordem de grandeza da condutividade do material para o electrólito selectivo de iões.

33. Material de acordo com a reivindicação 32, caracterizado por ter menos do que 20 % em volume, de preferência 3-15 % de volume de material para o eléctrodo.

34. Material de acordo com a reivindicação 32 ou 33, caracterizado por a mistura de materiais ter cavidades abertas com a dimensão de 10-100 μm .

35. Material de acordo com a reivindicação 32, caracterizado por ter poros com uma dimensão decrescente de 100-10 μm , segundo a direcção de uma das suas dimensões.

36. Utilização de um reactor electroquímico de acordo com as reivindicações 15-21, um electrólito selectivo de iões de acordo com as reivindicações 22-28, um eléctrodo de acordo com as reivindicações 29-31, e uma mistura de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo de acordo com as reivindicações 32-35, para a remoção das partículas de fuligem dos gases de combustão.

37. Utilização de um reactor electroquímico de acordo com as reivindicações 15-21, um electrólito selectivo de iões, de acordo com as reivindicações 22-28, um eléctrodo de acordo com as reivindicações 29-31, e uma mistura de materiais para o electrólito selectivo de iões e para o eléctrodo de acordo com as reivindicações 32-35, para a remoção de óleo da água de descarga.

Lisboa, 7 de Junho de 2001



LUIS SILVA CARVALHO
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

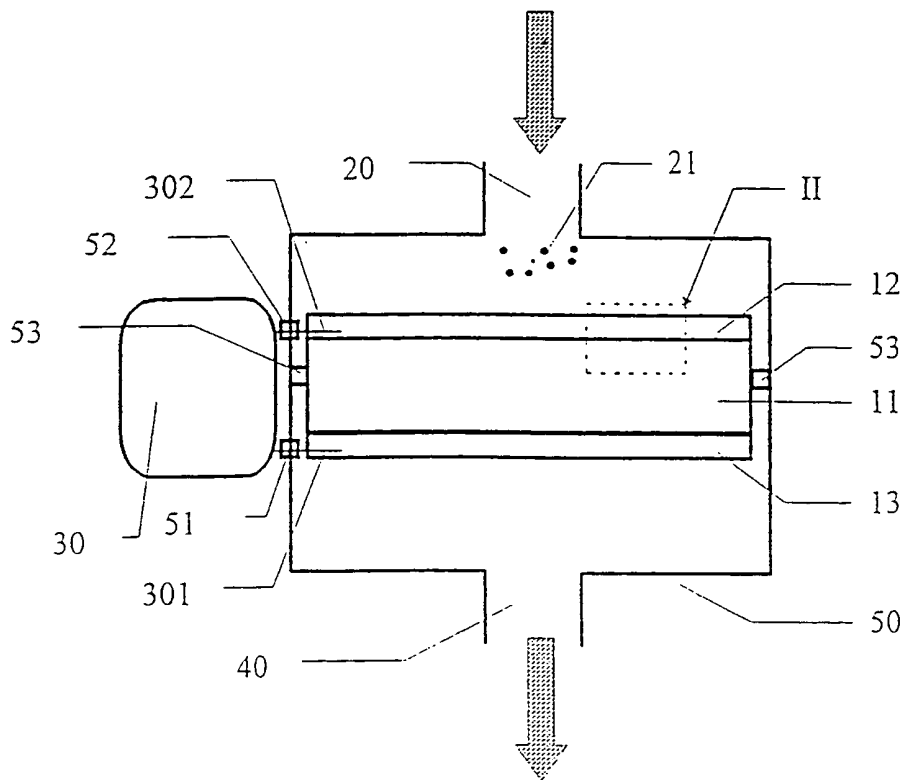


Fig. 1

Very Solid Drawing

2/15

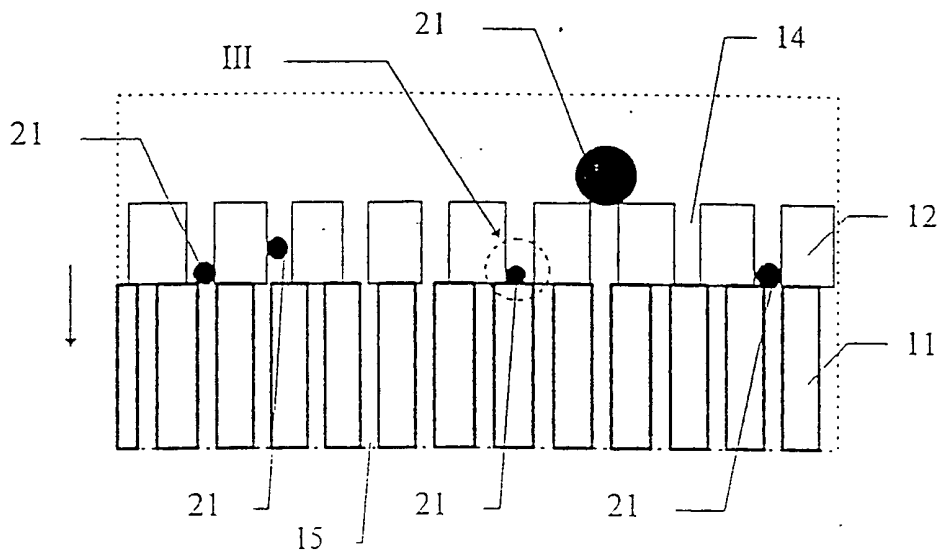


Fig. 2

3/15

Very Good Drawing

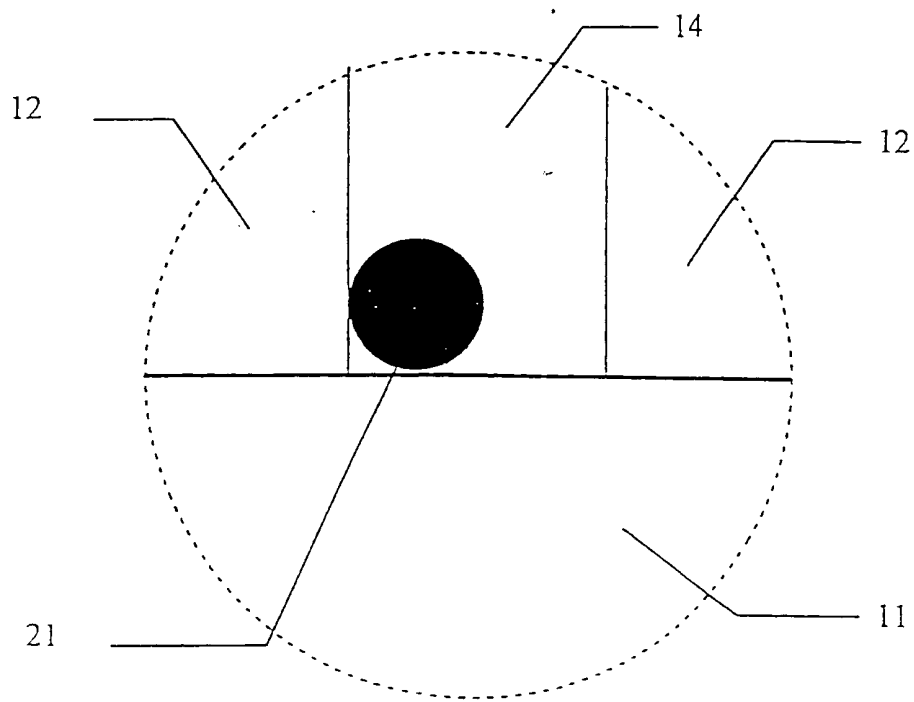


Fig. 3

Wing Section Assembly

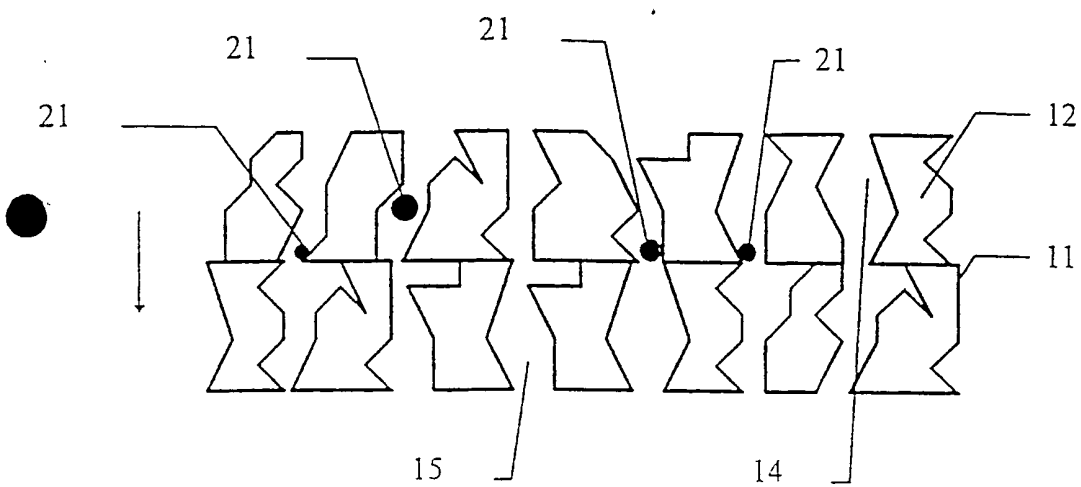


Fig. 4

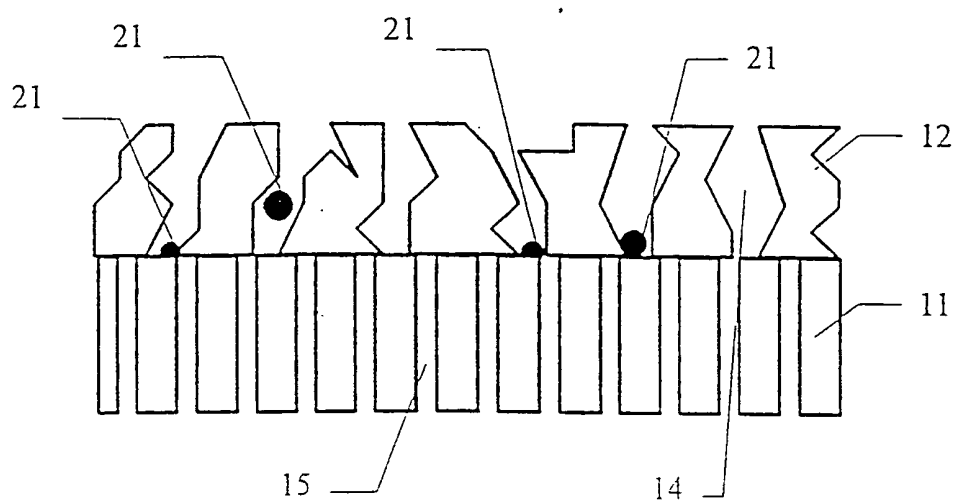


Fig. 5

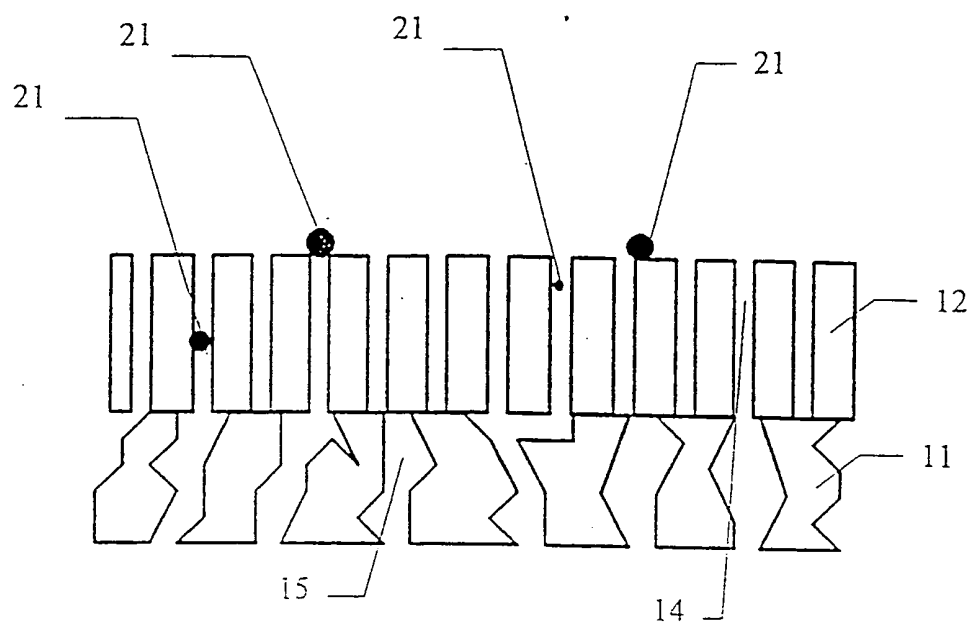


Fig. 6

7/15

Long Sinter Chemistry

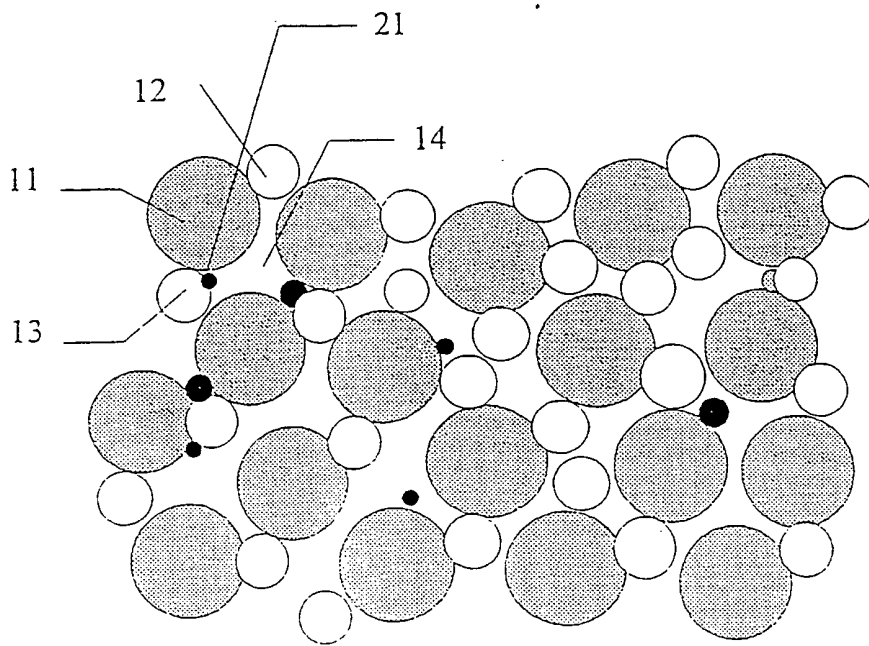


Fig. 7

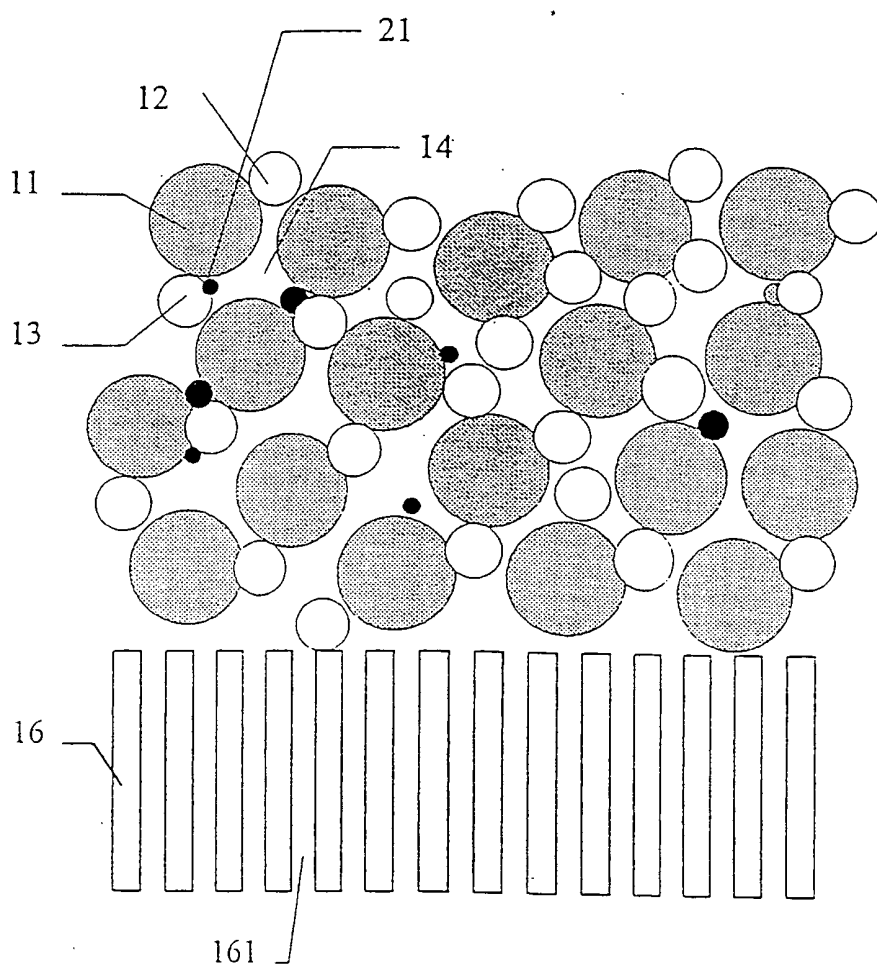


Fig. 8

9/15

Wing Garden Community



Fig. 9

10/15

Very Sensitive Chemistry

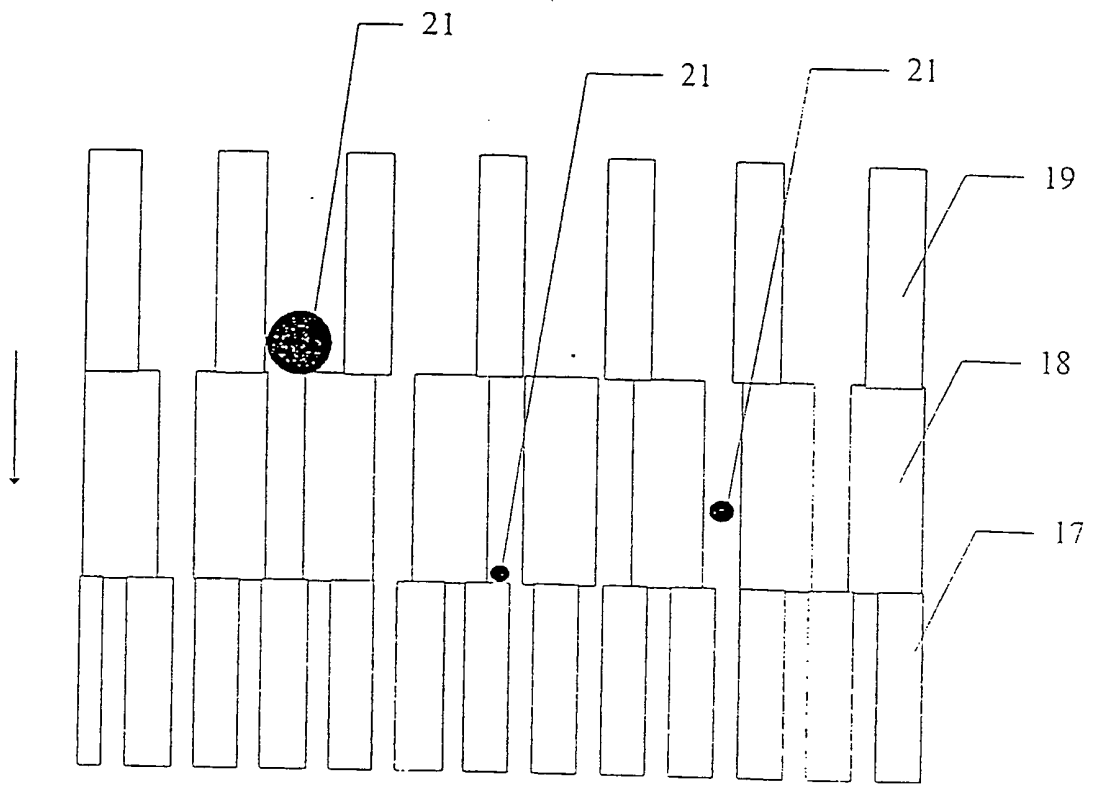


Fig. 10

11/15

Very Selen Chemistry

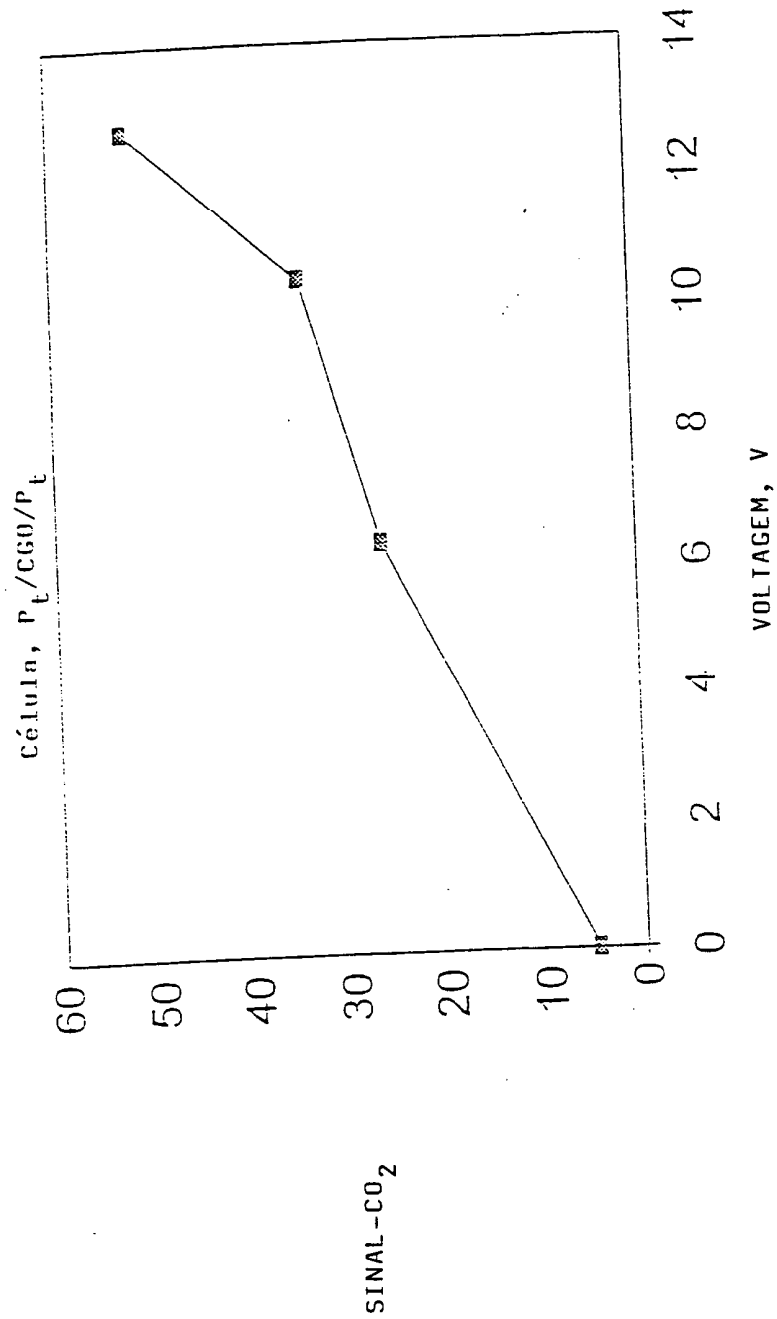


Fig. 11

12/15

Wm. E. Senter University

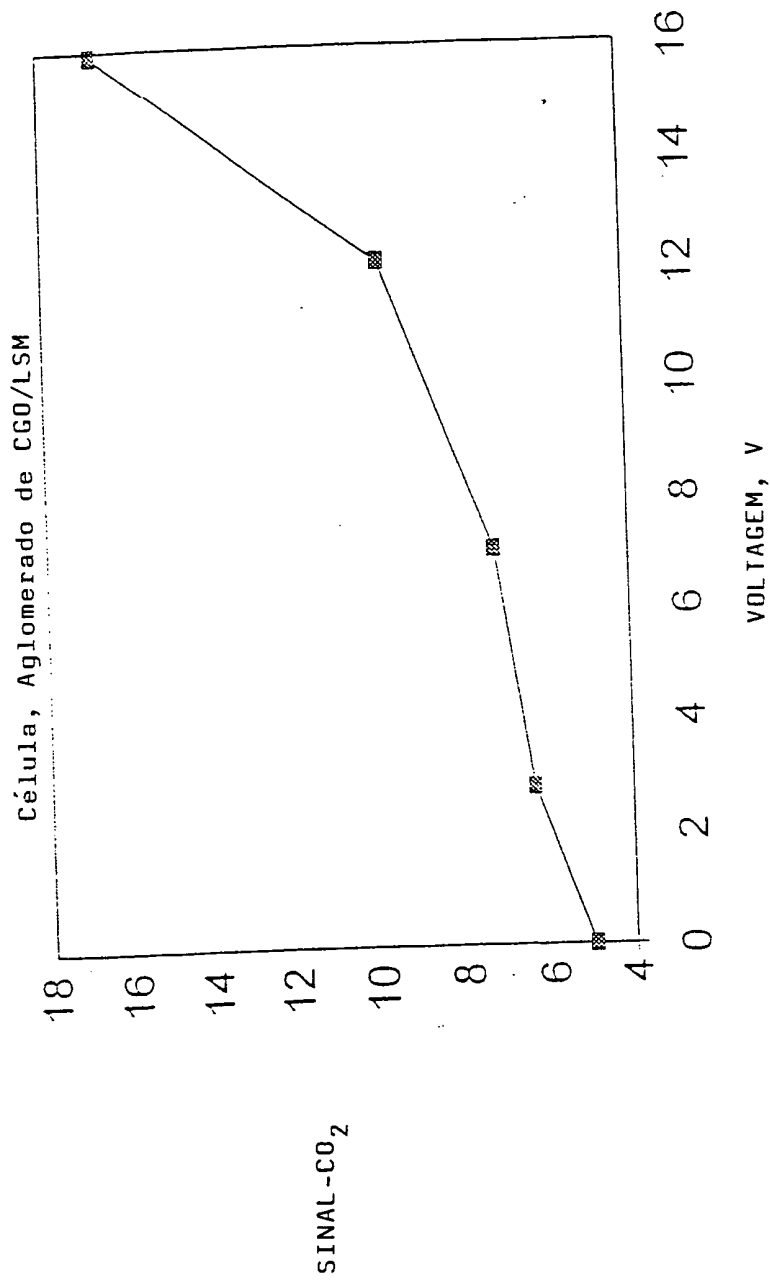


Fig. 12

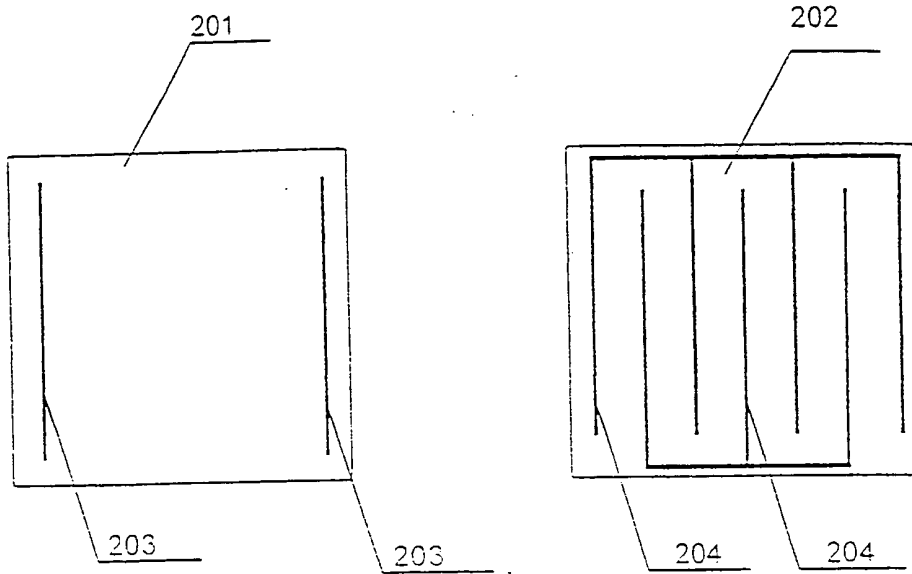


Fig. 13

14/15

Very Selen Curing

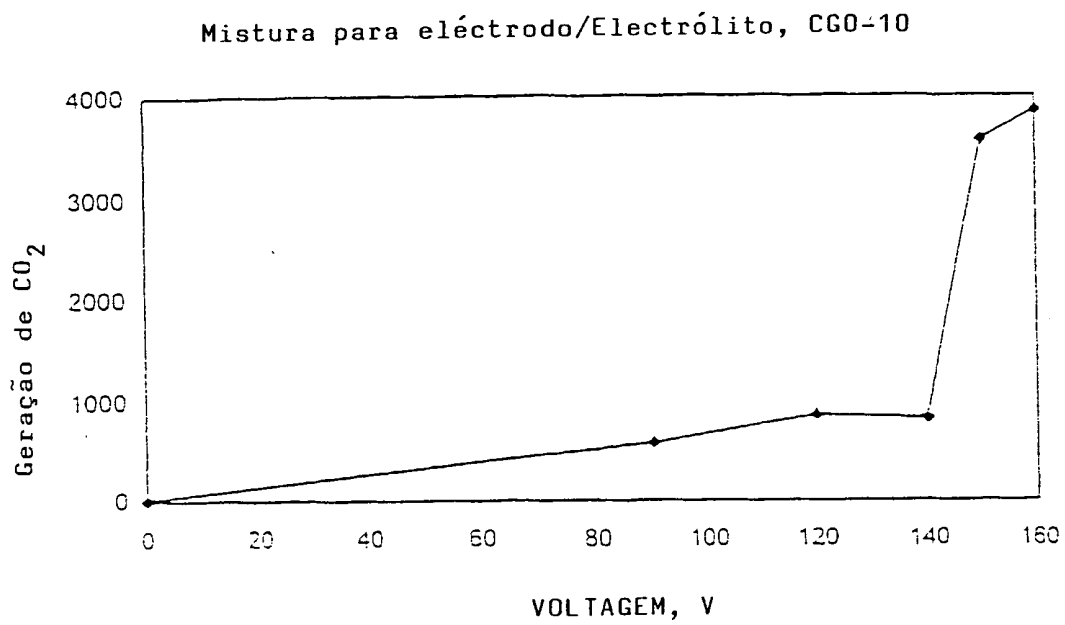


Fig. 14

15/15

Wm. S. L. L. L.

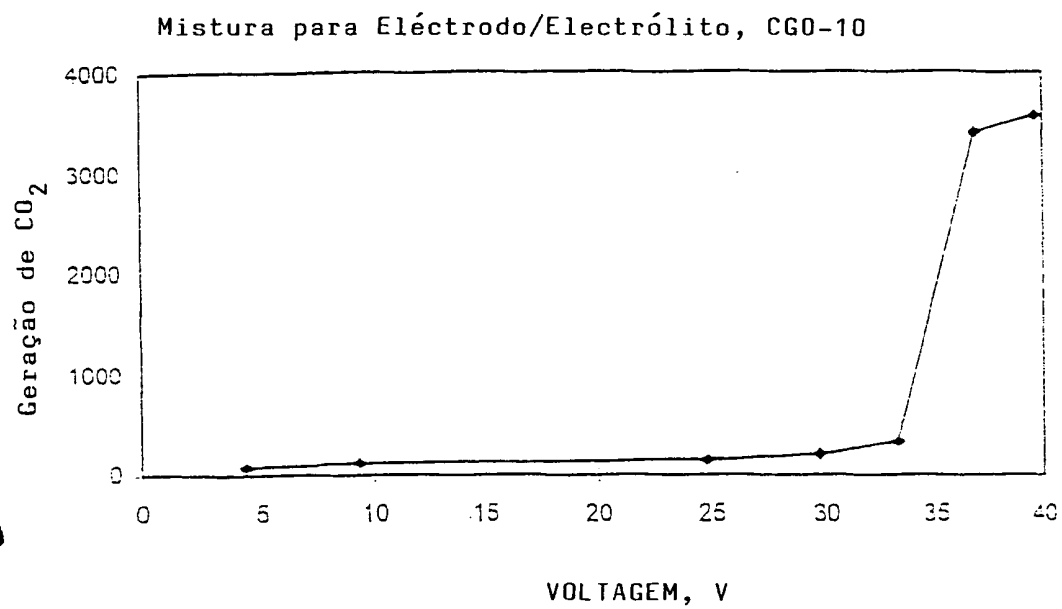


Fig. 15