

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 442**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/18** (2006.01)

**H01M** (2006.01)

**H01M** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2012 E 12159482 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2535973**

54 Título: **Sistema y procedimiento para el funcionamiento de un sistema de baterías de flujo a una temperatura elevada**

30 Prioridad:

**14.06.2011 US 201113160193**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**20.04.2017**

73 Titular/es:

**UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION  
(100.0%)  
10 Farm Springs Road  
Farmington, CT 06032, US**

72 Inventor/es:

**PERRY, MICHAEL L. y  
ZAFFOU, RACHID**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 609 442 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Sistema y procedimiento para el funcionamiento de un sistema de baterías de flujo a una temperatura elevada

### 5 ANTECEDENTES

#### 1. Campo técnico

La presente descripción se refiere en general a un sistema de baterías de flujo y, más en particular, a un sistema y  
10 procedimiento para el funcionamiento de un sistema de baterías de flujo a una temperatura elevada.

#### 2. Información de antecedentes

Un sistema de baterías de flujo típico incluye una pila de células de batería de flujo, teniendo cada célula una  
15 membrana de intercambio de iones dispuesta entre electrodos negativo y positivo. Durante el funcionamiento, una solución de catolito fluye a través del electrodo positivo, y una solución de anolito fluye a través del electrodo negativo. Las soluciones de catolito y anolito reaccionan cada una electroquímicamente en una reacción de oxidación-reducción ("redox") reversible. Las especies iónicas son transportadas a través de la membrana de intercambio de iones durante las reacciones, y los electrones son transportados a través de un circuito externo tal  
20 como un convertidor de potencia para completar las reacciones electroquímicas.

Un ejemplo de un par de soluciones de catolito y anolito es un par de soluciones de vanadio/vanadio. La solución de catolito de vanadio incluye normalmente una pluralidad de iones  $V^{4+}$  y/o  $V^{5+}$ . La solución de anolito de vanadio incluye normalmente una pluralidad de iones  $V^{2+}$  y/o  $V^{3+}$ . Idealmente, las concentraciones de estas especies de  
25 iones vanadio deberían ser lo más elevadas posible con el fin de reducir al mínimo el tamaño del recipiente necesario para una cantidad dada de almacenamiento de energía; es decir, concentraciones superiores permiten un sistema de baterías de flujo con una mayor densidad de energía. Sin embargo, las concentraciones están limitadas por la solubilidad de las sales de vanadio en el electrolito de disolvente, que es normalmente un ácido acuoso tal como ácido sulfúrico. Además, la solubilidad de estas diferentes sales de vanadio (por ejemplo, sulfatos de vanadio)  
30 varía con la temperatura de la solución. Las sales de  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$  y  $V^{4+}$  son generalmente menos solubles en ácido a temperaturas inferiores. Los iones  $V^{5+}$ , por otra parte, son generalmente menos solubles en ácidos a temperaturas más elevadas. Una complicación adicional es que las concentraciones de los diferentes estados de oxidación pueden variar con el estado de carga (EDC) de la batería e, idealmente, sería deseable que las sales permanecieran en solución en un amplio intervalo de EDC (por ejemplo, del 0 al 100% de EDC, de manera que la solubilidad en sales no limite el EDC mínimo o máximo). Por ejemplo, una composición de electrolito típica usada en un sistema de  
35 batería redox de vanadio es una solución acuosa de sulfato de vanadio aproximadamente 1,5 a 2,0 molar (M) y ácido sulfúrico 1,5 a 2,0 M tanto para el anolito como para el catolito. La composición de anolito y catolito permite un intervalo de funcionamiento de aproximadamente cero a cuarenta grados Celsius, con el límite inferior de temperatura determinado por la solubilidad de las sales de  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$  y  $V^{4+}$  y el límite superior de temperatura  
40 determinado por la solubilidad de la sal de  $V^{5+}$ . Los sistemas de baterías de flujo de vanadio se hacen, por tanto, funcionar normalmente dentro de un intervalo de temperaturas relativamente estrecho (por ejemplo, de aproximadamente cero a cuarenta grados Celsius) para prevenir la formación de precipitados de sales metálicas. Sería beneficiosa una ventana de temperatura más amplia dado que una temperatura mínima inferior eliminaría la necesidad de "congelar" las medidas de prevención y una temperatura máxima superior puede permitir un  
45 rendimiento mejorado de las células, así como una expulsión de calor mejorada al medio ambiente (especialmente en días calurosos donde las temperaturas ambiente están cerca de, o pueden incluso superar, los cuarenta grados Celsius).

En el documento WO-2010/005.954 se divulga un sistema de la técnica anterior, que tiene las características del  
50 preámbulo de acuerdo con la reivindicación 1.

### RESUMEN DE LA INVENCIÓN

De acuerdo con la presente invención se proporciona un sistema de acuerdo con la reivindicación 1 y un  
55 procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11.

### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es una ilustración esquemática de un sistema de baterías de flujo;

la FIG. 2 ilustra una pila de baterías de flujo incluida en el sistema de baterías de flujo ilustrado en la FIG. 1;

la FIG. 3 ilustra una sección transversal de una célula de batería de flujo incluida en el sistema de baterías de flujo  
5 ilustrado en la FIG. 1;

la FIG. 4 ilustra una sección transversal de una célula de referencia incluida en el sistema de baterías de flujo  
ilustrado en la FIG. 1;

10 la FIG. 5 es un diagrama de flujo de un procedimiento para el funcionamiento del sistema de baterías de flujo  
ilustrado en la FIG. 1; y

la FIG. 6 es un diagrama de flujo de un procedimiento para regular las temperaturas de soluciones de electrolitos  
que circulan a través del sistema de baterías de flujo ilustrado en la FIG. 1.

15

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

La FIG. 1 ilustra un sistema de baterías de flujo (10). El sistema de baterías de flujo (10) incluye un primer depósito  
(12), un segundo depósito (14), un primer circuito de flujo de solución (16), un segundo circuito de flujo de solución  
20 (18), una pluralidad de bucles de refrigerante (20, 22 y 24), una pila de baterías de flujo (26), un convertidor de  
potencia (28), una célula de referencia (29), una pluralidad de sensores (30-40) (véanse FIG. 1 y 4) y un controlador  
(42).

El primer depósito (12) contiene una primera solución de electrolitos (por ejemplo, un catolito de vanadio). El  
25 segundo depósito (14) contiene una segunda solución de electrolitos (por ejemplo, un anolito de vanadio).

Los circuitos de flujo de solución primero y segundo (16 y 18) pueden incluir cada uno un conducto de origen (44,  
46), un conducto de retorno (48, 50), un conducto de derivación (52, 54) y un regulador de flujo (56, 58),  
respectivamente. El regulador de flujo (56, 58) puede incluir una bomba de velocidad variable (60, 62) y una válvula  
30 de tres vías accionada electrónicamente (64, 66), respectivamente. La bomba (60, 62) y la válvula (64, 66) están  
conectadas de forma fluida en línea en el conducto de origen (44, 46), respectivamente. El conducto de derivación  
(52, 54) conecta de forma fluida la válvula (64, 66) con el conducto de retorno (48, 50), respectivamente.

Los bucles de refrigerante pueden incluir un primer bucle de refrigerante del circuito de flujo (20), un segundo bucle  
35 de refrigerante del circuito de flujo (22) y un bucle de refrigerante de pila (24). Cada bucle de refrigerante (20, 22, 24)  
puede incluir un primer intercambiador de calor (68, 70, 72), un segundo intercambiador de calor (74, 76, 78), y una  
bomba de circulación (80, 82, 84), respectivamente. Los intercambiadores de calor primero y segundo y la bomba de  
circulación están conectados de forma fluida en un bucle cerrado. Cada bomba de circulación hace circular fluido de  
40 intercambio de calor a través de sus intercambiadores de calor primero y segundo asociados en respuesta a una  
señal de control de la bomba de circulación respectiva. El fluido de intercambio de calor puede ser agua o una  
solución anticongelante (por ejemplo, etilenglicol) o cualquier otro fluido con propiedades convenientes (por ejemplo,  
alta capacidad calorífica, baja viscosidad, etc.). Uno o más de los segundos intercambiadores de calor (74, 76, 78)  
pueden ser, por ejemplo, radiadores de aire acondicionado simples. Alternativamente, no se requiere segundo  
45 dispositivo de intercambio de calor si el primer intercambiador de calor se enfría directamente con aire (por ejemplo,  
se usa un ventilador como "bomba de circulación" y el aire es el fluido de intercambio de calor).

La FIG. 2 ilustra la pila de baterías de flujo (26), que incluye una o más células de batería de flujo (92) y un colector  
de pilas (96).

50 La FIG. 3 ilustra una sección transversal de una de las células de batería de flujo (92). Cada célula de batería de  
flujo (92) incluye un primer colector de corriente (98), un segundo colector de corriente (100), una primera capa de  
electrodos porosa a los líquidos (102), una segunda capa de electrodos porosa a los líquidos (104) y un separador  
(106). La primera capa de electrodos (102) puede ser un cátodo, y la segunda capa de electrodos (104) puede ser  
un ánodo. La primera capa de electrodos (102) puede estar recubierta con un material ácido (por ejemplo, polímero  
55 Nafion® fabricado por DuPont de Wilmington, Del., Estados Unidos) que al menos parcialmente impide la formación  
de precipitado en la primera solución de electrolitos. El separador (106) puede ser una membrana de intercambio de  
iones (por ejemplo, membrana polimérica Nafion® fabricada por DuPont de Wilmington, Del., Estados Unidos), y se  
coloca entre las capas de electrodos (102 y 104). Las capas de electrodos (102 y 104) se colocan entre los  
colectores de corriente (98 y 100).

En referencia a las FIG. 2 y 3, el colector de pilas (96) incluye una primera entrada (118), una primera salida (120), una segunda entrada (122) y una segunda salida (124). La primera entrada (118) está conectada de forma fluida a la primera salida (120) a través del primer colector de corriente (98) y/o la primera capa de electrodos (102) en cada una de las células de batería de flujo (92). Análogamente, la segunda entrada (122) está conectada de forma fluida a la segunda salida (124) a través del segundo colector de corriente (100) y/o la segunda capa de electrodos (104) en cada una de las células de batería de flujo (92).

La FIG. 4 ilustra una sección transversal de la célula de referencia (29). La célula de referencia (29) es una célula de batería de flujo que incluye una pluralidad de sensores (34-40). La célula de referencia (29) incluye un primer colector de corriente (108), un segundo colector de corriente (110), una primera capa de electrodos porosa a los líquidos (112), una segunda capa de electrodos porosa a los líquidos (114) y un separador (116). La primera capa de electrodos (112) puede ser un cátodo, y la segunda capa de electrodos (114) puede ser un ánodo. La primera capa de electrodos (112) puede estar recubierta con un material ácido (por ejemplo, polímero Nafion® fabricado por DuPont de Wilmington, Del., Estados Unidos) que impide al menos parcialmente la formación de precipitado en la primera solución de electrolitos. El separador (116) puede ser una membrana de intercambio de iones (por ejemplo, una membrana polimérica Nafion® fabricada por DuPont de Wilmington, Del., Estados Unidos), y se coloca entre las capas de electrodos (112 y 114). Las capas de electrodos (112 y 114) se colocan entre los colectores de corriente (108 y 110).

En referencia a las FIG. 1 y 4, los sensores (30-40) pueden incluir un primer sensor de temperatura del depósito (30), un segundo sensor de temperatura del depósito (32), un primer sensor de temperatura de célula (34), un segundo sensor de temperatura de célula (36), un sensor de precipitado (38) y un sensor de estado de carga (40). El primer sensor de temperatura del depósito (30) detecta la temperatura del fluido en el primer depósito (12) y el segundo sensor de temperatura del depósito (32) detecta la temperatura del fluido en el segundo depósito (14). El sensor de precipitado (38) puede incluir un detector óptico que detecta precipitado en una solución de electrolitos basándose, por ejemplo, en el color de un colorante mezclado en la solución o el color del precipitado que se formará probablemente (por ejemplo,  $V^{5+}$  puede reaccionar con agua para formar pentóxido de vanadio,  $V_2O_5$ , que es naranja, mientras que el sulfato de  $V^{5+}$  es amarillo). El sensor de estado de carga (40) puede incluir un voltímetro que determina el estado de carga de iones en una solución de electrolitos basándose en voltaje de célula abierta (VCA). El término "estado de carga" se usa en la presente memoria descriptiva para describir la relación entre (i) la cantidad de iones dentro de un volumen de una solución que tiene una carga relativamente alta (por ejemplo,  $V^{5+}$  y/o  $V^{2+}$ ) y (ii) la cantidad de iones dentro del volumen de la solución que tiene una carga relativamente baja (por ejemplo,  $V^{4+}$  y/o  $V^{3+}$ ).

En referencia a la FIG. 4, el primer sensor de temperatura de célula (34), el sensor de precipitado (38) y el sensor de estado de carga (40) están dispuestos con el primer colector de corriente (108). El segundo sensor de temperatura de célula (36) está dispuesto con el segundo colector de corriente (110).

En referencia de nuevo a FIG. 1, el conducto de origen (44) conecta de forma fluida el primer depósito (12) con la pila de baterías de flujo (26), por medio de la entrada del primer colector de pilas (118). El conducto de retorno (48) conecta de forma fluida la pila de baterías de flujo (26), por medio de la salida del colector de pilas (120), con el primer depósito (12). El conducto de origen (46) conecta de forma fluida el segundo depósito (14) con la pila de baterías de flujo (26), por medio de la entrada del segundo colector de pilas (122). El conducto de retorno (50) conecta de forma fluida la pila de baterías de flujo (26), por medio de la salida del segundo colector de pilas (124), con el segundo depósito (14). La célula de referencia (29) está conectada en línea con el conducto de retorno (48), por medio del primer colector de corriente (108) y/o la primera capa de electrodos (112) (véase FIG. 4). La célula de referencia (29) está conectada en línea con el conducto de retorno (50), por medio del segundo colector de corriente (110) y/o la segunda capa de electrodos (114) (véase FIG. 4).

El primer intercambiador de calor (68) está conectado de forma fluida en línea en el conducto de origen (44) entre la bomba (60) y la válvula (64), que coloca así el bucle de refrigerante (20) en comunicación para intercambio de calor con la primera solución de electrolitos. El primer intercambiador de calor (70) está conectado de forma fluida en línea en el conducto de origen (46) del segundo circuito de flujo de solución (18) entre la bomba (62) y la válvula (66), que coloca así el bucle de refrigerante (22) en comunicación para intercambio de calor con la segunda solución de electrolitos. El primer intercambiador de calor (72) está conectado térmicamente con la pila de baterías de flujo (26) y, así, con cada una de las células de batería de flujo y de referencia (92 y 94) (véase FIG. 2). El primer intercambiador de calor (72) coloca por tanto el bucle de refrigerante (24) en comunicación para intercambio de calor con las soluciones de electrolitos primera y segunda.

El convertidor de potencia (28) puede ser un inversor de potencia bidireccional o un convertidor c.c./c.a. bidireccional conectado con un bus c.c. (no mostrado). El convertidor de potencia (28) está conectado eléctricamente con la pila de baterías de flujo (26), y en particular, con los colectores de corriente primero y segundo (98 y 100), en cada una de las células de batería de flujo (92). Alternativamente, el convertidor de potencia (28) puede estar conectado eléctricamente con los colectores de corriente en los extremos opuestos de la pila (26).

El controlador (42) puede implementarse usando hardware, software, o una combinación de los mismos. El hardware puede incluir, por ejemplo, uno o más procesadores, circuitos analógicos y/o digitales, etc. El controlador (42) está en comunicación de señal (por ejemplo, conectado por cableado o de forma inalámbrica) con cada uno de los sensores (30-40) (véanse FIG. 1 y 2), cada regulador de flujo (56, 58) por medio de su bomba (60, 62) y su válvula (64, 66) asociadas, con cada bucle de refrigerante (20, 22, 24) por medio de su bomba de circulación (80, 82, 84) asociada y con el convertidor de potencia (28).

La FIG. 5 ilustra un procedimiento para el funcionamiento del sistema de baterías de flujo (10) en un amplio intervalo de temperaturas (por ejemplo, entre  $\sim 10^{\circ}\text{C}$  y  $\sim 80^{\circ}\text{C}$ ). En referencia a las FIG. 1-5, en la etapa (500), el controlador (42) indica a la bomba (60) y la válvula (64) en el primer regulador de flujo (56) que haga circular la primera solución de electrolitos entre el primer depósito (12) y la pila de baterías de flujo (26). El controlador (42) indica también a la bomba (62) y la válvula (66) en el segundo regulador de flujo (58) que haga circular la segunda solución de electrolitos entre el segundo depósito (14) y la pila de baterías de flujo (26). A medida que se hacen circular las soluciones de electrolitos a través del sistema de baterías de flujo (10), normalmente se calientan, por ejemplo, por calor generado como un subproducto de (i) ineficiencias en las células de batería de flujo (92) (por ejemplo, pérdidas óhmicas) y/o (ii) funcionamiento de las bombas (60 y 62) y/u otros componentes del sistema de baterías de flujo (10).

En la etapa (502), el controlador (42) controla selectivamente la comunicación para intercambio de calor y, así, una velocidad de intercambio de calor entre uno o más de los bucles de refrigerante (20, 22 y 24) y las soluciones de electrolitos primera y/o segunda basándose en señales de temperatura de la célula proporcionadas respectivamente por los sensores de temperatura de célula primero y segundo (34 y 36). En particular, el controlador (42) controla uno o más de los bucles de refrigerante (20, 22 y 24) para mantener las temperaturas de las soluciones de electrolitos primera y/o segunda en las células de batería de flujo y de referencia (92 y 29) dentro de un intervalo operativo deseado (por ejemplo, entre aproximadamente  $40^{\circ}$  y  $80^{\circ}\text{C}$ ). El controlador (42), por ejemplo, puede permitir que se calienten las soluciones de electrolitos, por el calor generado a partir de ineficiencias en las células de batería de flujo (92) y/o el funcionamiento de los componentes del sistema de baterías de flujo (10), cuando las señales de temperatura de la célula indican que la solución de electrolitos temperaturas en las células (92) y/o (29) se acercan o están en un umbral inferior (por ejemplo,  $\cong 40^{\circ}\text{C}$ ). Si fuera necesario, puede usarse el calor residual de otras fuentes tales como el convertidor de potencia (28), o incluso dispositivos fuera del sistema de baterías de flujo (10) (por ejemplo, dispositivos de generación de potencia local) para calentar las soluciones de electrolitos, directa o indirectamente (por ejemplo, calentando uno de los segundos dispositivos de intercambio de calor). En cambio, el controlador (42) puede indicar a una o más de las bombas de circulación para que funcione en su bucle de refrigerante respectivo con el fin de enfriar las soluciones de electrolitos cuando las señales de temperatura de la célula indican que las temperaturas de la solución de electrolitos en las células (92) y/o (29) se acercan o están en un umbral superior (por ejemplo,  $\cong 80^{\circ}\text{C}$ ).

Al mantener las temperaturas de las soluciones de electrolitos entre aproximadamente  $40^{\circ}$  y  $80^{\circ}\text{C}$  puede permitirse que el sistema de baterías de flujo (10) cargue y/o descargue a densidades de corriente relativamente altas (por ejemplo,  $>100\text{-}200\text{ mA/cm}^2$ ). El funcionamiento para dichas altas densidades de corriente puede permitir que el sistema de baterías de flujo (10) almacene o suministre potencia que hace funcionar el sistema (10) a bajas densidades de corriente, lo que puede ser conveniente durante algunos periodos del día o del año. El funcionamiento a estas altas densidades de corriente también puede reducir el tiempo de funcionamiento del sistema, y permitir así que el sistema de baterías de flujo cumpla rápidamente las exigencias de energía fluctuante. El menor tiempo de funcionamiento puede permitir también que la batería de flujo complete su carga o descarga antes de que tenga lugar la precipitación. Además, el mantenimiento de las temperaturas por encima de  $\sim 40^{\circ}\text{C}$  reduce el requisito de rendimiento del bucle de refrigerante, con respecto a un bucle de refrigerante que mantiene la temperatura de la solución de electrolitos por debajo de  $40^{\circ}\text{C}$ , que tiene una menor diferencia de temperatura con respecto a la temperatura ambiente. El mantenimiento de las temperaturas por encima de  $\sim 40^{\circ}\text{C}$  puede mejorar también el rendimiento de las células, lo que puede aumentar la eficiencia del sistema de baterías de flujo.

Cada una de las células de batería de flujo (92) se hace funcionar a una determinada densidad de corriente para almacenar energía o descargar energía de las soluciones de electrolitos primera y segunda, que se mantienen a la

temperatura deseada. En la etapa (504), el controlador (42) selecciona la densidad de corriente a la que se hacen funcionar las células (92) indicando al convertidor de potencia (28) que intercambie (es decir, proporcione o reciba) corriente eléctrica con cada una de las células de batería de flujo (92) a una velocidad que se corresponde con la densidad de corriente deseada. Alternativamente, en lugar de controlar la velocidad de carga o descarga a una corriente constante, puede controlarse la velocidad controlando la potencia suministrada a o liberada por las células (92), controlando el voltaje de la pila, o mediante alguna combinación de lo anterior.

En la etapa (506), el controlador (42) controla selectivamente la comunicación para intercambio de calor entre los bucles de refrigerante (20, 22, 24) y las soluciones de electrolitos con el fin de regular las temperaturas de las soluciones de electrolitos, en las células de batería de flujo, basándose en (i) la cantidad detectada de precipitado formada en las soluciones de electrolitos primera y/o segunda, y/o (ii) el estado de carga de iones detectado en las soluciones de electrolitos primera y/o segunda.

La FIG. 6 ilustra un procedimiento para regular la temperatura de las soluciones de electrolitos. En referencia a las FIG. 1-4 y 6, en la etapa (600), el controlador (42) recibe señales del sensor de precipitado (38) y/o el sensor de estado de carga (40) indicativas de una cantidad de precipitado y un estado de carga de iones en las soluciones de electrolitos primera y/o segunda. El término "estado de carga" se usa en la presente memoria descriptiva, tal como se ha indicado anteriormente, para describir la relación entre (i) la cantidad de iones dentro de un volumen de una solución que tiene una carga relativamente alta (por ejemplo,  $V^{5+}$ ) y (ii) la cantidad de iones dentro del volumen de la solución que tiene una carga relativamente baja (por ejemplo,  $V^{4+}$ ).

En la etapa (602), el controlador (42) controla el bucle de refrigerante de pila (24) y/o los bucles de refrigerante del circuito de flujo (20 y 22) para enfriar las soluciones de electrolitos primera y/o segunda cuando la cantidad de precipitado y/o el estado de carga en las soluciones de electrolitos primera y/o segunda es mayor que determinados valores umbral. El controlador (42), por ejemplo, puede controlar el primer bucle de refrigerante del circuito de flujo (20) para enfriar la primera solución de electrolitos, con independencia de la segunda solución de electrolitos, cuando la cantidad de precipitado en la primera solución de electrolitos es mayor que el valor umbral. El controlador (42) puede controlar también el primer bucle de refrigerante del circuito de flujo (20) para enfriar la primera solución de electrolitos a una temperatura relativamente baja (por ejemplo,  $\sim 40^{\circ}\text{C}$ ) cuando el estado de carga de los iones en la primera solución de electrolitos aumenta a un estado de carga relativamente alto (por ejemplo, donde la mayoría de los iones son  $V^{5+}$ ). El controlador (42) controla por tanto el primer bucle de refrigerante del circuito de flujo (20) para enfriar la primera solución de electrolitos mientras se carga el sistema de baterías de flujo (10). En la etapa (604), por otra parte, el controlador (42) puede permitir que la primera solución de electrolitos sea calentada por el calor generado a partir de ineficiencias en las células de batería de flujo (92) y/o el funcionamiento de los componentes del sistema de baterías de flujo (10), a una temperatura relativamente alta (por ejemplo,  $\sim 65^{\circ}\text{C}$ - $80^{\circ}\text{C}$ ) cuando el estado de carga de los iones en la primera solución de electrolitos disminuye a un estado de carga relativamente bajo (por ejemplo, donde la mayoría de los iones son  $V^{4+}$ ). Por tanto, la primera solución de electrolitos se calienta mientras el sistema de baterías de flujo (10) está descargado. Alternativamente, el controlador (42) puede controlar uno o más de los bucles de refrigerante (20, 22 y 24) para enfriar las dos soluciones de electrolitos cuando aumenta el estado de carga de los iones en la primera solución de electrolitos, o permitir que las dos soluciones de electrolitos se calienten cuando disminuye el estado de carga de los iones en la primera solución de electrolitos.

En referencia de nuevo a las FIG. 1-5, en la etapa (508), el controlador (42) determina si el sistema de baterías de flujo (10) está cargado o descargado basándose en el estado de carga de iones detectado en la primera solución de electrolitos. El controlador (42) puede determinar que el sistema de baterías de flujo (10) está descargado, por ejemplo, cuando el estado de carga detectado está por debajo de un umbral inferior (por ejemplo, aproximadamente del 5 al 10% de los iones en un vanadio catolito son iones  $V^{5+}$ ). Por otra parte, el controlador (42) puede determinar que el sistema de baterías de flujo (10) está cargado cuando el estado de carga detectado está por encima de un umbral superior (por ejemplo, aproximadamente del 90 al 95% de los iones en un catolito de vanadio son iones  $V^{5+}$ ). Si el controlador (42) determina que el sistema de baterías de flujo todavía no está cargado o descargado, se repiten las etapas del procedimiento (500-508). Sin embargo, si el controlador (42) determina que el sistema de baterías de flujo está cargado o descargado el procedimiento avanza a la etapa (510).

En la etapa (510), el controlador (42) controla selectivamente la comunicación para intercambio de calor entre uno o más de los bucles de refrigerante (20 y 22) y las soluciones de electrolitos primera y/o segunda basándose en las señales proporcionadas por los sensores de temperatura del depósito primero y segundo (30 y 32). En particular, el controlador (42) controla los bucles de refrigerante (20 y 22) y los reguladores de flujo (56 y 58) para mantener las temperaturas de las soluciones de electrolitos primera y/o segunda en los depósitos (12 y 14) dentro de un intervalo de temperatura de almacenamiento (por ejemplo, entre aproximadamente  $10^{\circ}\text{C}$  y  $40^{\circ}\text{C}$ ). El controlador (42), por

ejemplo, puede indicar a las válvulas (64 y 66) y las bombas (60 y 62) que hagan circular las soluciones de electrolitos entre los depósitos primero y segundo (12 y 14) y los bucles de refrigerante de circuito de flujo primero y segundo (20 y 22) a través de los conductos de derivación (52 y 54), en lugar de los conductos de retorno (48 y 50). El controlador (42) puede indicar entonces a las bombas de circulación (80 y 82) en los bucles de refrigerante de  
 5 circuito de flujo (20 y 22) que accionen cada una el bucle de refrigerante respectivo para enfriar las soluciones de electrolitos a una temperatura de entre aproximadamente 10° y 40°C

En algunas realizaciones, el controlador (42) puede controlar los bucles de refrigerante para enfriar una o ambas de las soluciones a temperaturas de entre aproximadamente 10° y 40°C, y controlar los reguladores de flujo para hacer  
 10 circular las soluciones a través de la pila de baterías de flujo con el fin de disolver el precipitado que se ha formado en una o más de las células (92 y 94). En otras realizaciones, los depósitos primero y/o segundo (12 y 14) pueden incluir cada uno un agitador que ayuda a disolver los precipitados que se han formado en las soluciones de electrolitos respectiva.

15 En algunas realizaciones, los bucles de refrigerante de circuito de flujo primero y segundo (20 y 22) pueden disponerse respectivamente con los depósitos primero y segundo (12 y 14). En otras realizaciones, pueden configurarse dos o más de los bucles de refrigerante (20, 22 y 24) como un único bucle de refrigerante que tiene una pluralidad de primeros intercambiadores de calor conectados de forma fluida (68, 70 y 72). En otras realizaciones más, el sistema de baterías de flujo (10) puede incluir el bucle de refrigerante de pila (24) o los bucles de refrigerante  
 20 de circuito de flujo primero y segundo (20 y 22). En otras realizaciones más, uno o más de los bucles de refrigerante pueden estar conectados térmicamente a una fuente de calor (por ejemplo, el convertidor de potencia o un dispositivo de producción de potencia local tal como una célula de combustible).

El experto en la materia reconocerá que el enfriamiento y/o calentamiento de las soluciones de electrolitos puede regularse automáticamente de varias formas. En algunas realizaciones, por ejemplo, el sensor de precipitado (38)  
 25 puede incluir un par de sensores de presión en lugar del sensor óptico. Los sensores de presión pueden hacerse funcionar juntos, por ejemplo, para detectar un precipitado en la primera solución de electrolitos basándose en la caída de presión a través de la célula de referencia (94), o a través de toda la pila de baterías de flujo (26).

30 En algunas realizaciones, los sensores de temperatura, precipitado y/o de estado de carga (34-40) respectivos pueden estar dispuestos en la pila de baterías de flujo (26) donde, por ejemplo, la célula de referencia (29) se configura dentro de la pila de baterías de flujo (26). En otras realizaciones, los sensores de estado de carga (34-40) pueden disponerse fuera de la célula de referencia, por ejemplo, en los conductos de retorno (48) y/o (50).

35 En algunas realizaciones, los depósitos primero y/o segundo (12 y 14) pueden incluir cada uno un depósito de origen y un depósito de retorno, de manera que el sistema de baterías de flujo (10) puede funcionar en un bucle abierto. Dicho sistema de bucle abierto puede permitir que las soluciones en los depósitos de origen y de retorno se mantengan en diferentes intervalos de temperatura. En una realización, los depósitos de origen y de retorno pueden configurarse como dos recipientes separados. En otra realización, los depósitos de origen y de retorno pueden  
 40 disponerse en el mismo recipiente, y pueden separarse por medio de un divisor (por ejemplo paredes de un divisor de plástico). En otras realizaciones, el primer depósito (12 y 14) puede incluir una pluralidad de perlas de intercambio iónico ácidas para impedir la precipitación, por ejemplo, de  $V^{5+}$  en su interior.

Aunque se han divulgado diversas realizaciones del sistema de baterías de flujo, para los expertos en la materia  
 45 será evidente que son posibles muchas más realizaciones e implementaciones dentro del alcance del sistema de baterías de flujo. En consecuencia, el sistema de baterías de flujo no estará limitado salvo en lo estipulado por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalencias.

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema de baterías de flujo (10), que comprende:
- 5 una pila de baterías de flujo (26) que tiene una solución de electrolitos que circula a través de ella;  
un sensor (30, 32, 34, 36, 38, 40) en comunicación con la solución de electrolitos; y  
un bucle de refrigerante (20, 22, 24) en comunicación para intercambio de calor con la solución de electrolitos,
- 10 donde la comunicación para intercambio de calor se selecciona basándose en una salida del sensor (30, 32, 34, 36, 38, 40).
- caracterizado porque:
- el sistema comprende un sensor de estado de carga (40) en comunicación con la solución de electrolitos, donde el
- 15 sensor de estado de carga (40) está dispuesto para detectar un estado de carga de iones en la solución de electrolitos y para proporcionar una señal de estado de carga indicativa del mismo, y donde el sistema está dispuesto de manera que la comunicación para intercambio de calor se selecciona basándose en la señal de estado de carga.
- 20 2. El sistema (10) de acuerdo con la reivindicación 1, donde la comunicación para intercambio de calor es externa a la pila de baterías de flujo (26).
3. El sistema de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, donde el bucle de refrigerante (20, 22, 24) está en comunicación para intercambio de calor con la solución de electrolitos a través de un intercambiador de calor (74,
- 25 76, 78).
4. El sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además un controlador (42) que recibe la salida del sensor (30, 32, 34, 36), que es indicativa de una temperatura de la solución de electrolitos, y controla la comunicación para intercambio de calor con el fin de mantener una temperatura de la
- 30 solución de electrolitos en:
- la pila de baterías de flujo (26) por encima de una temperatura del precipitado de una especie iónica incluida en la solución de electrolitos; y/o
- un depósito (12, 14) dentro de un intervalo de temperatura de almacenamiento.
- 35 5. El sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la pila de baterías de flujo (26) incluye una célula de batería de flujo (92) recubierta con un material ácido que impide al menos parcialmente la formación de precipitado en la solución de electrolitos de vanadio dentro de la célula de batería de flujo (92).
- 40 6. El sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la solución de electrolitos comprende una solución de electrolitos de vanadio que incluye una especie iónica que precipita por encima de aproximadamente cuarenta grados Celsius.
- 45 7. El sistema de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende además un controlador (42) que recibe la salida del sensor (30, 32, 34, 36), que es indicativa de una temperatura de la solución de electrolitos de vanadio, y controla la comunicación para intercambio de calor con el fin de mantener a temperatura de la solución de electrolitos de vanadio en la pila de baterías de flujo (26) por debajo de aproximadamente ochenta grados Celsius.
- 50 8. El sistema de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, que comprende además un depósito (12, 14) para almacenar la solución de electrolitos, donde el depósito (12, 14) incluye una pluralidad de perlas de intercambio iónico ácidas que impiden al menos parcialmente la formación de precipitado en la solución de electrolitos de vanadio dentro del depósito (12, 14).
- 55 9. El sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un sensor de precipitado (38) en comunicación con la solución de electrolitos, donde el sensor de precipitado (38) está dispuesto para detectar una cantidad de precipitado en la solución de electrolitos y proporciona una señal de precipitado indicativa de la misma, y donde la comunicación para intercambio de calor se selecciona además basándose en la señal de precipitado.

10. El sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un depósito (12, 14) para almacenar la solución de electrolitos, donde el depósito (12, 14) comprende

5 un depósito de origen que proporciona la solución de electrolitos a la pila de baterías de flujo (26); y un depósito de retorno que recibe la solución de electrolitos de la pila de baterías de flujo (26).

11. Un procedimiento para el funcionamiento de un sistema de baterías de flujo (10) que incluye una primera solución de electrolitos que circula a través de una pila de baterías de flujo (26), que está en comunicación  
10 con un sensor (30, 32, 34, 36, 38, 40), y que está en comunicación para intercambio de calor con un bucle de refrigerante (20, 22, 24), comprendiendo el procedimiento:

la regulación de la temperatura de la primera solución de electrolitos seleccionando selectivamente la comunicación para intercambio de calor basándose en una salida del sensor (30, 32, 34, 36, 38, 40); y

15 el funcionamiento de la pila de baterías de flujo (26) para uno de entre almacenar energía en y descargar energía desde la primera solución de electrolitos.

caracterizado porque:

20 el procedimiento comprende la detección de un estado de carga de iones en la primera solución de electrolitos con un sensor de estado de carga (40), donde la comunicación para intercambio de calor se controla selectivamente basándose en la salida del sensor de estado de carga (40) indicativa del estado de carga de la primera solución de electrolitos.

25 12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, donde la primera solución de electrolitos incluye una especie iónica que precipita por encima de una temperatura del precipitado, y donde la temperatura de la primera solución de electrolitos se mantiene por encima de la temperatura del precipitado, y opcionalmente la primera solución de electrolitos comprende una solución de electrolitos de vanadio y la temperatura del precipitado es igual a aproximadamente cuarenta grados Celsius.

30 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, que comprende además la regulación de la temperatura de una segunda solución de electrolitos con el bucle de refrigerante (20, 22, 24), donde el bucle de refrigerante (20, 22, 24) está en comunicación para intercambio de calor con la segunda solución de electrolitos.

35 14. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende además la regulación de la temperatura de una segunda solución de electrolitos con un segundo bucle de refrigerante (20, 22, 24), donde el segundo bucle de refrigerante (20, 22, 24) está en comunicación para intercambio de calor con la segunda solución de electrolitos, y opcionalmente el mantenimiento de una temperatura diferencial entre las temperaturas de las soluciones de electrolitos primera y segunda en la pila de baterías de flujo (26).

40 15. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, que comprende además la detección de una cantidad de precipitado en la primera solución de electrolitos con un sensor de precipitado (38), donde la comunicación para intercambio de calor se controla selectivamente además basándose en una salida del sensor de precipitado (38) indicativa de la cantidad de precipitado en la primera solución de electrolitos.

45

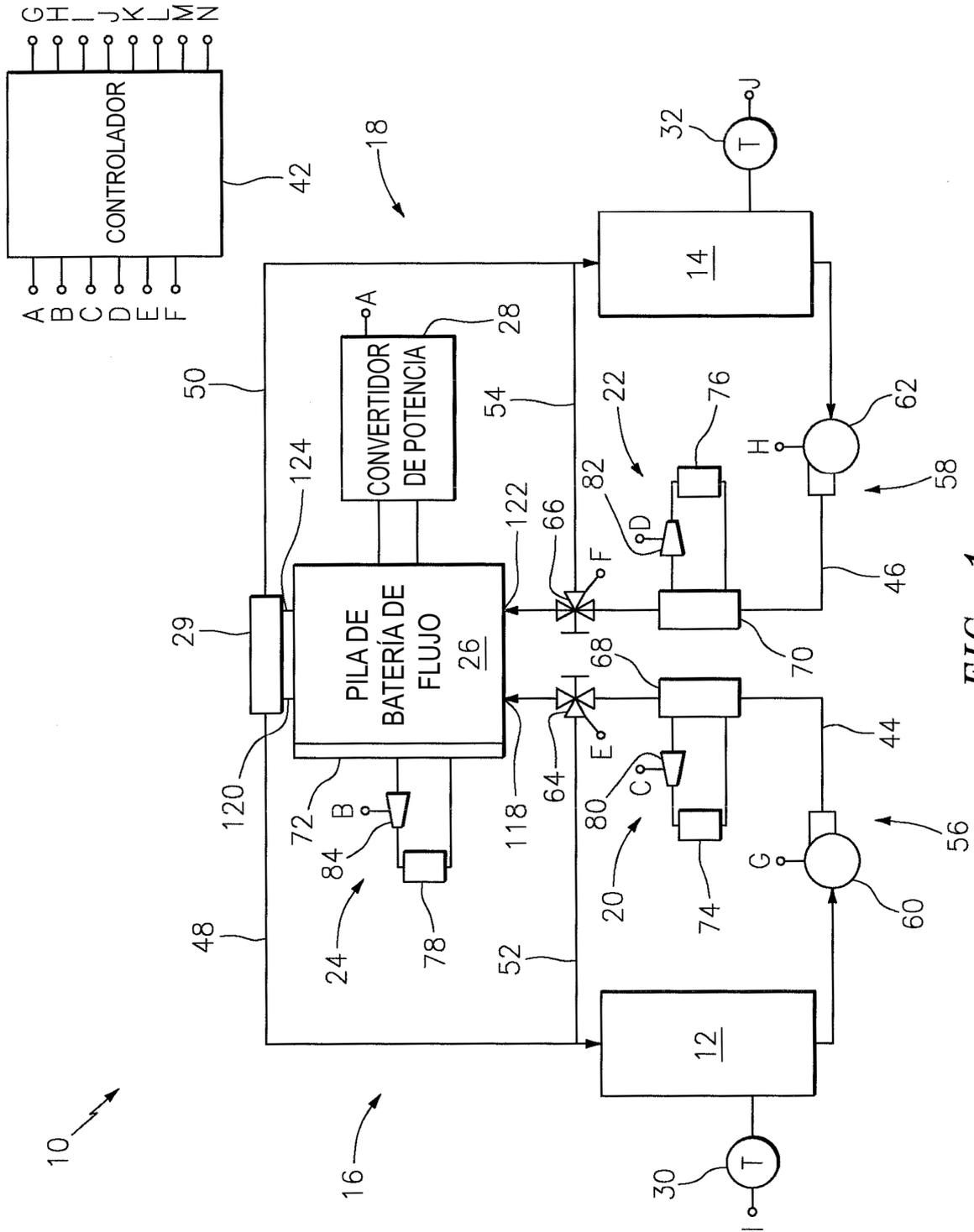


FIG. 1

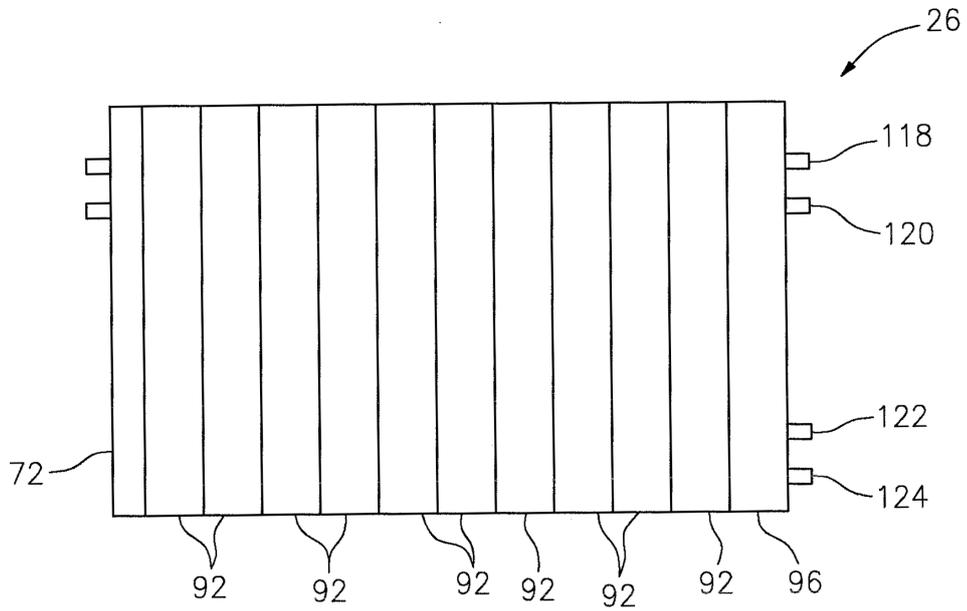


FIG. 2

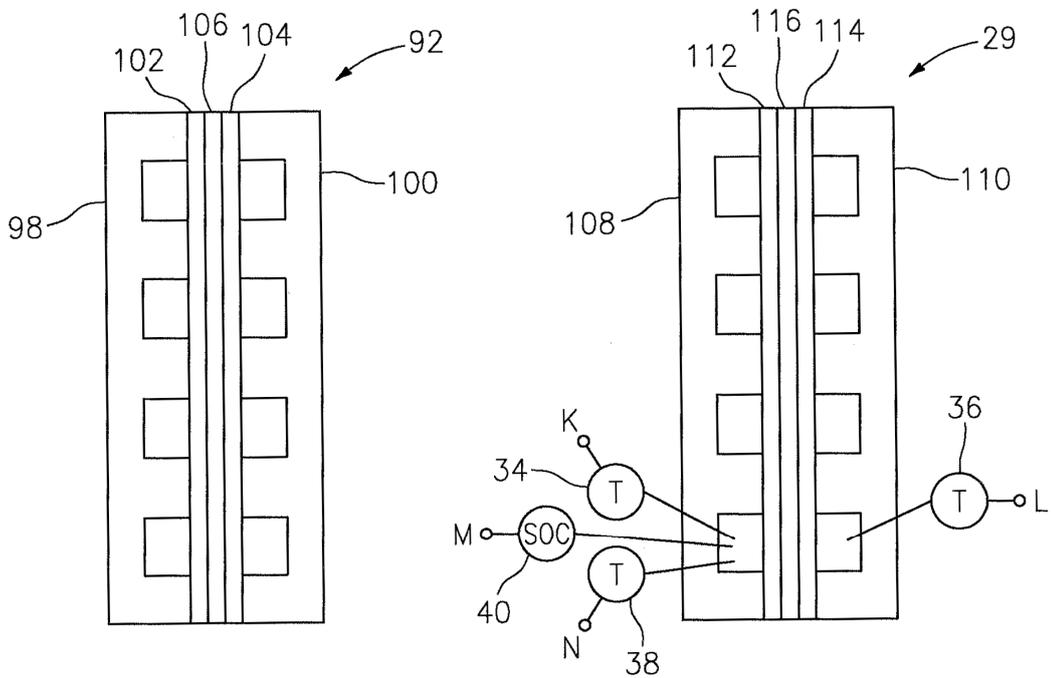


FIG. 3

FIG. 4

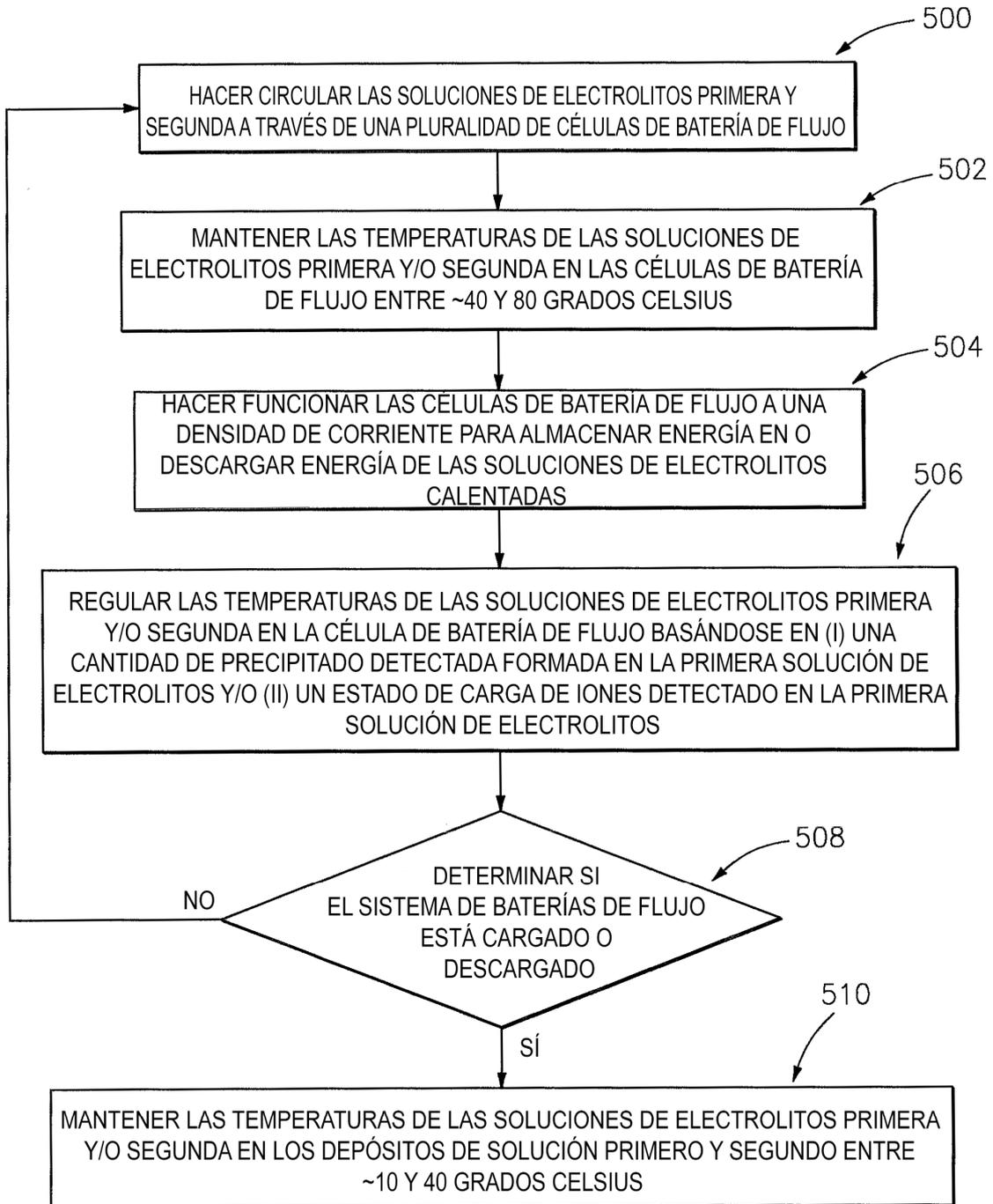
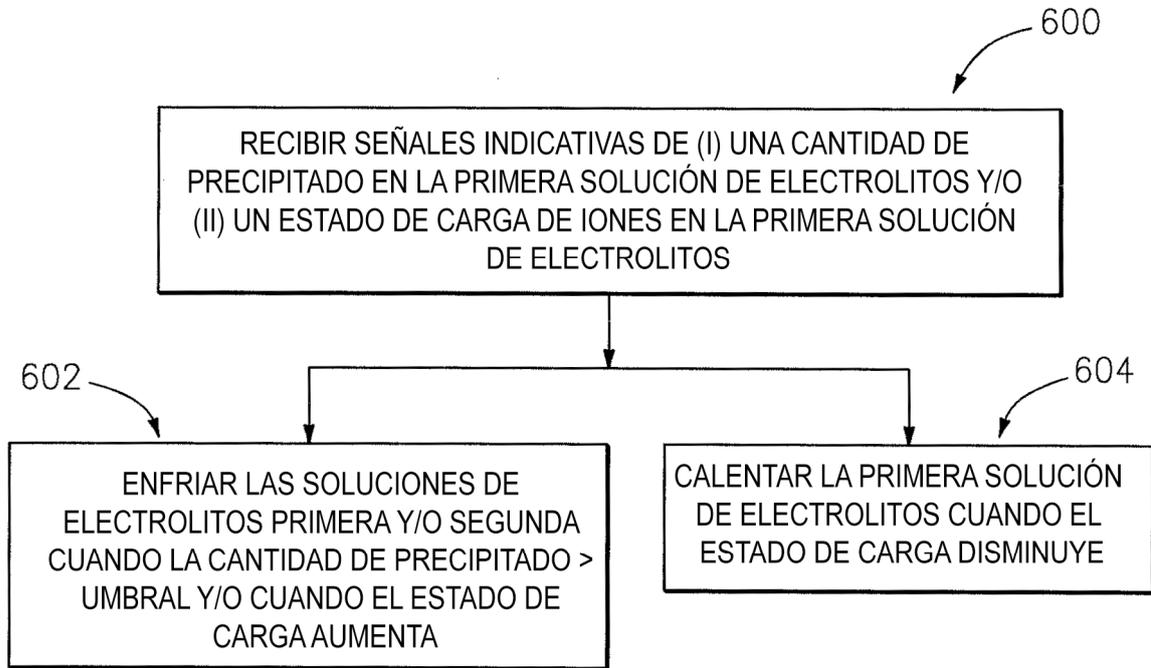


FIG. 5



*FIG. 6*